

THÈSES

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de NANCY
pour obtenir
le Grade de Docteur ès Sciences Physiques
par

Robert MAINARD
Maître-Assistant

Première thèse : - *Anomalie de la chaleur spécifique des solutions solides antiferromagnétiques des oxydes bivalents de la famille du fer.*

Deuxième thèse : - *Propositions données par la Faculté*

Soutenues publiquement le 29 Octobre 1963
devant la Commission d'examen.

Président : M. H. BIZETTE
Examineurs : MM. L. NEEL
R. GUILLIEN
L. MALAPRADE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0007

THÈSES

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de NANCY
pour obtenir
le Grade de Docteur ès Sciences Physiques
par

Robert MAINARD
Maître-Assistant

Première thèse : - *Anomalie de la chaleur spécifique des solutions solides
antiferromagnétiques des oxydes bivalents de la famille du fer.*

Deuxième thèse : - *Propositions données par la Faculté*

Soutenues publiquement le 29 Octobre 1963
devant la Commission d'examen.

Président : M. H. BIZETTE

Examineurs : MM. L. NEEL
R. GUILLIEN
L. MALAPRADE

THESES

Presented to the

Faculty of the University of Chicago

in partial fulfillment of the requirements for the

degree of Doctor of Philosophy

by

LEONARD M. HARRIS

Chicago, Illinois



Thesis of Leonard M. Harris, M.A., University of Chicago, 1917. The thesis is entitled "The History of the University of Chicago from its Foundation to the Present." It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. The author is Leonard M. Harris, M.A., who was a student at the university from 1914 to 1917. The thesis is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day.

Thesis of Leonard M. Harris, M.A., University of Chicago, 1917. The thesis is entitled "The History of the University of Chicago from its Foundation to the Present." It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. The author is Leonard M. Harris, M.A., who was a student at the university from 1914 to 1917. The thesis is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day.

Thesis of Leonard M. Harris, M.A., University of Chicago, 1917. The thesis is entitled "The History of the University of Chicago from its Foundation to the Present." It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. The author is Leonard M. Harris, M.A., who was a student at the university from 1914 to 1917. The thesis is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day.

Thesis of Leonard M. Harris, M.A., University of Chicago, 1917. The thesis is entitled "The History of the University of Chicago from its Foundation to the Present." It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. The author is Leonard M. Harris, M.A., who was a student at the university from 1914 to 1917. The thesis is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day.

Thesis of Leonard M. Harris, M.A., University of Chicago, 1917. The thesis is entitled "The History of the University of Chicago from its Foundation to the Present." It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. The author is Leonard M. Harris, M.A., who was a student at the university from 1914 to 1917. The thesis is a history of the university from its founding in 1837 to the present day. It is a history of the university from its founding in 1837 to the present day.

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT
1° Assesseur : M. AUBRY
2° Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	LE GOFF	Génie chimique
DELSARTE	Analyse supérieure	CHAPON	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	HEROLD	Chimie Industrielle
VEILLET	Biologie animale	SCHWARTZ	Exploit. minière
ECHEVIN	Botanique	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie théorique	MANGENOT	Phytopathologie
BIZETTE	Physique	MALAPRADE	Chimie
GUILLIEN	Electronique	HADNI	Physique
GIBERT	Chimie Physique	BONVALET	Mécanique physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	Mme ROIZEN	Physique
LEGRAS	Mécanique rationnelle	KERN	Minéralogie
DAVID	Chimie organique	BASTICK	Chimie
BOLFA	Minéralogie	DUCHAUFOR	Pédologie
NICLAUSE	Chimie	NEEL	Chimie ind. Organique
FAIVRE	Physique appliquée	GARNIER	Agronomie
AUBRY	Chimie minérale	WEPPE	Minéralogie appliquée
DUVAL	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
COPPENS	Radiogéologie	CERF	M. M. P.
FRUHLING	Physique	CHAMPIER	Physique
SUHNER	Physique expérimentale	REGNIER	Physique - chimie
HILLY	Géologie	GAY	Chimie Biologique

MAITRES de CONFERENCES et PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
WERNER	Botanique	GUDEFIN	Physique
CONDE	Zoologie	HORN	Physique
GOSSE	Génie chimique	FRENTZ	Biologie animale
ROCCI	Géologie	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
VUILLAUME	Psychophysiologie	AUROUZE	Géologie
PLAN	Mécanique physique	MARI	Chimie I. S. I. N.
Mme BASTICK	Chimie M. P. C. Epinal	LAFON	Physique I. S. I. N.
		FELDEN	Physique théor. et nucléaire
		FLECHON	Physique M. P. C. Epinal
		N	Mathématiques SPCN

Secrétaire Principal : C. CARON

A mon Maître le Professeur BIZETTE
Directeur de l'Institut de Physique de NANCY.

En témoignage
de ma respectueuse reconnaissance

A mes parents

A ma femme

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire du Professeur H. BIZETTE, Directeur de l'Institut de Physique qui nous a initié à la recherche, a entouré nos efforts de sa bienveillante sollicitude et nous a aidé à surmonter les difficultés rencontrées.

Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude la plus profonde.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur L. NEEL, Membre de l'Institut de nous avoir fait le très grand honneur de se déplacer pour participer à notre jury.

Nous remercions vivement Monsieur L. MALAPRADE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, des conseils précieux qu'il nous a prodigués sur la façon de mener à bien les analyses chimiques, et Monsieur R. GUILLIEN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique d'avoir bien voulu nous proposer un deuxième sujet.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont encouragé dans notre travail et apporté une aide matérielle, en particulier à Monsieur R. CHEVALLIER, Professeur Honoraire, à Monsieur J. PICARD, Maître Assistant, à Monsieur C. ROUCHOUSE, du C.N.R.S. ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire.

INTRODUCTION

On sait que les courbes de chaleur spécifique des substances antiferromagnétiques présentent à la température de NEEL une anomalie du type λ qui reflète la façon plus ou moins rapide dont l'aimantation des sous-réseaux diminue lorsque la température s'élève.

Si l'on considère les quatre oxydes MnO , FeO , CoO , NiO , les trois premiers présentent une seule anomalie de la chaleur spécifique (MnO à $116^\circ K$, FeO à $187^\circ K$, CoO à $287^\circ K$) tandis que le quatrième NiO présente deux anomalies à des températures relativement proches l'une de l'autre ($521^\circ K$ et $561^\circ K$).

Dans l'état paramagnétique, ces oxydes sont cubiques, type chlorure de sodium. Leur réseau subit une très faible déformation lors du passage de l'état para à l'état antiferromagnétique : MnO , FeO et NiO deviennent rhomboédriques, mais tandis que l'angle au sommet de la maille rhomboédrique renfermant une molécule est supérieur à 60° dans le cas de MnO et de NiO , il est inférieur à 60° dans le cas de FeO ; CoO devient quadratique avec $\frac{c}{a}$ plus petit que l'unité (1) (2) (3) (4).

L'ordre antiferromagnétique qui s'établit dans ces oxydes au dessous de la température T_N a été mis en évidence pour la première fois par SHULL et SMART (5) et étudié ensuite plus en détail par SHULL, STRAUSER et WOLLAN (6).

Etudiant à des températures inférieures à T_N l'intensité du faisceau de neutrons diffracté par une poudre, ces auteurs trouvèrent que celle-ci passait par des maxima pour des directions suivant lesquelles il n'existe aucune diffraction cohérente nucléaire. Les nouvelles réflexions ne peuvent être interprétées qu'en les rapportant à une maille magnétique ayant une arête double de l'arête de la maille cristallographique ordinaire. On doit décomposer le réseau cubique à faces centrées que forment les cations en quatre sous-réseaux cubiques simples, A, B, C, D, de constante double, s'interpénétrant les uns les autres. Sur chacun d'entre eux les six voisins immédiats d'un cation donné ont leur moment magnétique dirigé antiparallèlement à celui de ce dernier (fig. 1) Autrement dit il s'établit dans chacun des quatre sous-réseaux un couplage antiferromagnétique entre un cation et son voisin par l'intermédiaire de l'anion O^{--} qui les sépare. Dans le cas de MnO , FeO , et CoO les expériences de diffraction neutronique n'ont encore été effectuées que sur des poudres, elles ne permettent donc pas d'indiquer avec exactitude la façon dont les sous-réseaux sont coordonnés (7).

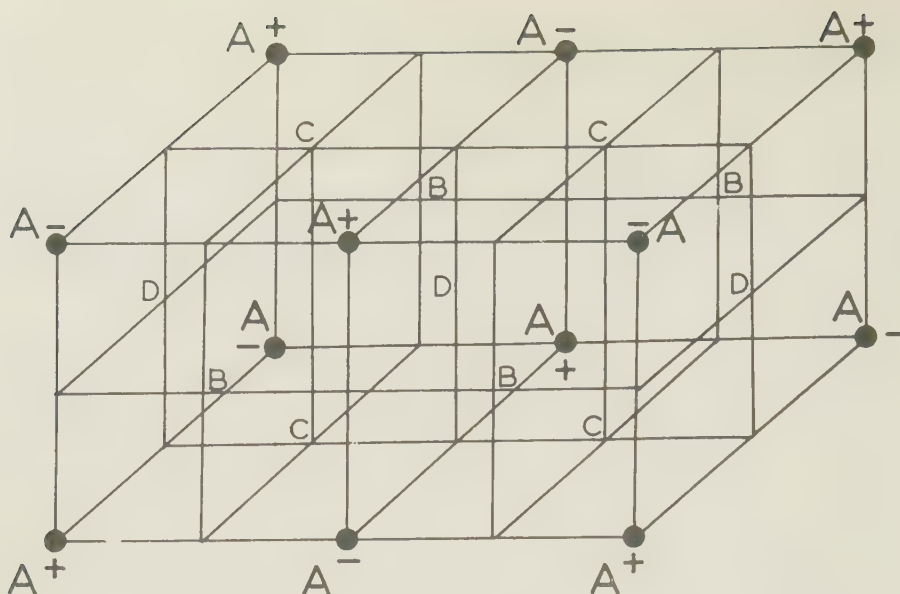


Figure 1 - Décomposition d'un réseau cubique à faces rentrées en quatre sous-réseaux cubiques simples.

En admettant que pour MnO et FeO , il n'existe qu'une seule direction d'antiferromagnétique spontané, les résultats montrent que les couches successives de cations (I I I) sont aimantées alternativement dans des directions opposées, normalement à ces plans dans le cas de FeO , parallèlement aux mêmes plans suivant la direction (I 0 0) dans le cas de MnO (7). Dans le cas de CoO , qui devient quadratique au-dessous de T_N , la direction d'antiferromagnétisme serait dirigée approximativement suivant la direction $(\bar{1} \bar{1} 7)$, sensiblement parallèlement à l'axe quaternaire, bien que les résultats expérimentaux ne soient pas incompatibles avec l'existence de deux directions d'antiferromagnétisme dirigées suivant les arêtes de la maille quadratique perpendiculaires à l'axe quaternaire.

Plusieurs explications ont été données du rôle de relai joué par l'ion oxygène dans l'interaction entre deux cations. Ce rôle a été prévu théoriquement pour la première fois par KRAMERS en 1934 (8). Sa théorie a été approfondie récemment par ANDERSON (9) et VAN VLECK (10).

Le moment orbital de l'ion manganèse étant nul, le protoxyde de manganèse est, de tous les oxydes bivalents des éléments de la famille du fer, celui qui se prête le mieux à l'édification et à la vérification de la théorie.

Considérons deux ions manganèse :

$$M_1^{++} \text{ et } M_2^{++}$$

d'une même rangée d'un sous réseau (A par exemple) séparés par un ion O^{--} . A l'état normal les ions Mn^{++} ($3d^5$) et O^{--} ($2p^6$) sont respectivement para et diamagnétique. Les six électrons $2p$ de l'ion O^{--} occupent trois orbitales p mutuellement orthogonales. L'haltère de la figure 2 représente la distribution angulaire de la fonction d'onde ψ_p correspondant à celle des orbitales p de l'ion O^{--} dont l'axe se trouve dirigé suivant $M_1 M_2$. Les électrons e_1 et e_2 de cette orbitale ont leurs spins opposés (figure 2).

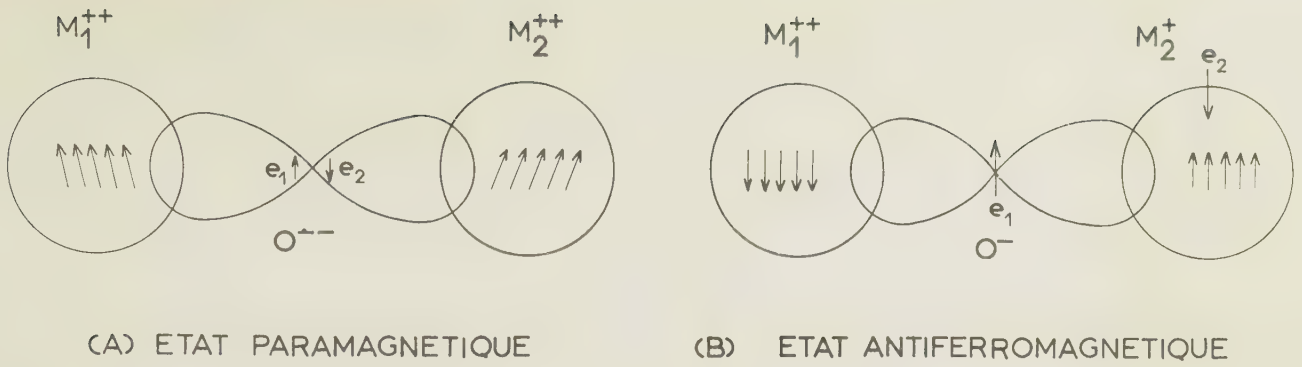


Figure 2 - Mécanisme de KRAMERS. ANDERSON de l'interaction indirecte entre deux ions manganeux.

On ne peut envisager un couplage entre les spins des cations $M_1 M_2$ que si l'on admet une hybridation des états fondamentaux des ions avec des états excités. Imaginons que l'un des électrons de l'atome d'oxygène, e_2 , soit transféré à M_2 et qu'il occupe l'une des orbitales 3d ou 4s de cet atome, le spin de e_2 restant opposé à celui de e_1 . Si nous supposons que les spins de l'électron e_2 et de l'ion M_2 sont antiparallèles, l'électron e_2 peut occuper la couche 3d. Appelons E_α l'énergie d'excitation correspondante. Si nous supposons au contraire que les spins de e_2 et M_2 sont parallèles, l'électron e_2 ne pourra, en vertu du principe de PAULI, occuper la couche 3d, il devra occuper un niveau d'énergie plus élevé, la couche 4s par exemple. L'énergie d'excitation correspondante E_π sera supérieure à E_α .

Dans cet état excité l'ion O^- de configuration $2p^5$ possède un moment magnétique égal à un magnéton de BOHR. Il peut alors se produire une interaction d'échange direct, négative, entre les ions O^- et M_1^{++} .

L'influence perturbatrice de l'état excité sur l'état fondamental produit un couplage entre les spins S_1 et S_2 des ions M_1^{++} et M_2^{++} .

Le calcul montre que l'énergie de ce couplage est de la forme:

$$V_{1,2} = - 2J \cdot S_1 \cdot S_2 \quad (1)$$

$$\text{avec } 2J = \left[\frac{1}{E_\alpha} - \frac{1}{E_\pi} \right] p^2 A \quad (2) \quad J < 0$$

A représente l'intégrale d'échange entre l'électron p (e_1) de l'ion O^- et l'un des électrons d de l'ion M_1^{++} .

p est l'intégrale de résonance correspondant au va et vient de l'électron e_2 entre l'orbitale 2p de l'ion O^- et l'orbitale 3d ou 4s de l'ion M_2^{++} .

p est proportionnel au "recouvrement" des orbitales p et d et J est proportionnel au carré de cette quantité.

La couche 3d des ions Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} est plus qu'à moitié remplie puisqu'elle renferme respectivement six, sept et huit électrons ; la condition $E_\sigma < E_\pi$ est satisfaite et les oxydes correspondants sont antiferromagnétiques comme le prévoit la théorie.

Si la couche 3d est moins qu'à moitié remplie, la théorie prévoit que les oxydes peuvent devenir ferromagnétiques au-dessous d'une certaine température.

J. B. GOODENOUGH et A. L. LOEB (11) ont proposé une explication différente de l'interaction indirecte qui s'exerce entre deux ions magnétiques séparés par un ion oxygène. Ils supposent qu'il se produit une hybridation entre les orbitales 3d, 4s et 4p d'un cation donnant naissance à des orbitales hybrides dirigées. Si une telle orbitale inoccupée se trouve dirigée vers l'ion O^{--} , elle recouvrira en partie l'orbitale 2p de cet anion (fig. 3), l'un des électrons p séjournera alors un certain temps sur l'orbitale hybride, créant ainsi une liaison covalente entre les éléments M et O.

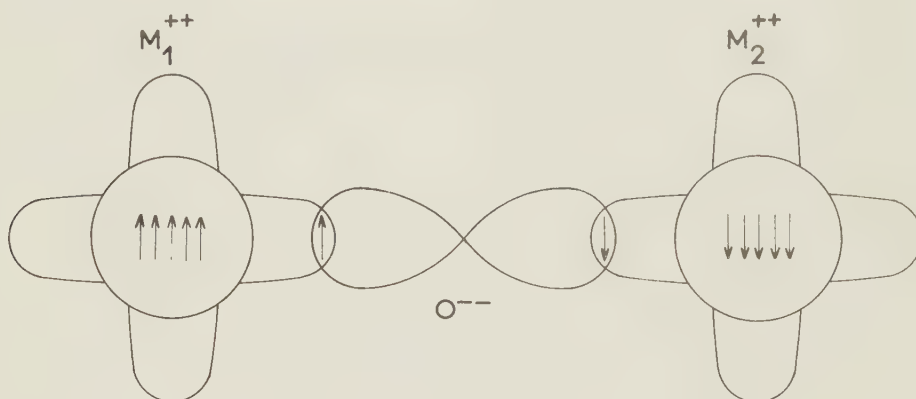


Figure 3 - Mécanisme de GOODENOUGH et LOEB de l'interaction indirecte entre deux ions manganés.

Le transfert d'un électron 2p (e_1) de l'ion oxygène à l'orbitale hybride inoccupée de l'ion M_1 ne violant pas le principe l'exclusion de PAULI, la règle d'HUND s'applique et le spin de l'électron 2p se place parallèlement au spin S_1 de M_1^{++} . GOODENOUGH et LOEB ont donné le nom de liaison semi-covalente à la liaison qui s'établit ainsi entre l'atome d'oxygène et l'ion manganés M_1^{++} .

De même le transfert de l'électron e_2 à l'orbitale hybride inoccupée de l'ion M_2^{++} crée une liaison semi-covalente entre l'atome d'oxygène et M_2^{++} . Les spins de e_1 et e_2 restant toujours anti-parallèles l'un à l'autre, le mécanisme proposé prévoit un alignement antiparallèle des spins S_1 et S_2 de M_1^{++} et M_2^{++} .

Les solutions solides de composés antiferromagnétiques étudiées jusqu'à ce jour sont en nombre très faible. Aussi, avons-nous entrepris l'étude systématique des solutions solides binaires : pMnO-qFeO , pMnO-qCoO , pMnO-qNiO , pCoO-qNiO , ($p + q = 1$) en vue de déterminer comment varie en fonction de leur composition, d'une part l'amplitude de l'anomalie, et d'autre part la température T_N du point de transition.

Comme nous le verrons, il est possible de déterminer théoriquement la relation existant entre T_N et $\frac{q}{p+q}$.

Si l'on considère l'une de ces solutions solides, $pM^0 - qM'^0$, et si l'on désigne respectivement par J , J' , et $J_{I,2}$ les énergies de superéchange entre les cations $M-M$, $M'-M'$ et $M-M'$, par y_N , y'_N et $(y_{I,2})_N$ les quantités :

$$\frac{2 JS(S+I)}{kT_N}, \quad \frac{2 J'S'(S'+I)}{kT_N}, \quad \frac{2 J_{I,2} \sqrt{SS'(S+I)(S'+I)}}{kT_N}$$

où $\sqrt{S(S+I)}$ et $\sqrt{S'(S'+I)}$ représentent les amplitudes des spins des cations M et M' , on obtient la relation :

$$p\mathcal{L}_N + q\mathcal{L}'_N = -I/5 \quad (3)$$

où $\mathcal{L}_N$ et $\mathcal{L}'_N$ représentent les valeurs des fonctions de Langevin $\mathcal{L}$ et $\mathcal{L}'$ à la température T_N ,

$$\mathcal{L}_N = \text{Coth } y_N - I/y_N$$

$$\mathcal{L}'_N = \text{Coth } y'_N - I/y'_N$$

$$\text{à la condition de supposer } (\mathcal{L}_{I,2})_N = \text{Coth } (y_{I,2})_N - I/(y_{I,2})_N = \sqrt{\mathcal{L}_N \mathcal{L}'_N} \quad (4)$$

La vérification expérimentale de la relation (3) est particulièrement intéressante puisqu'elle conduit à la vérification indirecte de la relation (4) qui permet de calculer l'énergie de superéchange $J_{I,2}$ entre deux cations de nature différente.

La formule (3) a été établie en négligeant toute corrélation entre les sous-réseaux A, B, C, D. L'interaction entre ces sous-réseaux détermine l'orientation relative des moments des ions des sous-réseaux A, B, C, D, les uns par rapport aux autres et par rapport aux axes cristallins ; elle semble également jouer un rôle important dans le caractère disruptif de l'anomalie de chaleur spécifique qui diminue d'une façon régulière de l'oxyde manganéux à l'oxyde de nickel. Puisque la température de NEEL ne dépend pas de la manière dont les sous-réseaux A, B, C, D, sont coordonnés entre eux la formation d'un ordre antiferromagnétique à l'intérieur d'un sous-réseau constitue le processus fondamental par lequel l'ordre magnétique s'établit dans les oxydes purs et leurs solutions solides.

Il serait intéressant de rechercher si une corrélation entre les sous-réseaux subsiste dans les solutions solides en étudiant le spectre de diffraction neutronique de ces solutions. Jusqu'à présent, ce spectre n'a été déterminé que pour une seule solution solide ($I/2 \text{ MnO} - I/2 \text{ CoO}$) par BACON, STREET et TREDGOLD. (12). Ces auteurs ont montré que les moments magnétiques des cations s'alignent suivant les axes quaternaires au dessous de T_N . Il ne semble pas qu'ils aient recherché s'il existait ou non une corrélation entre les quatre sous-réseaux.

On possède peu de données concernant les changements de structure possibles des solutions solides au-dessous de T_N . ROOKSBY (1) signale toutefois que le changement de structure subi par NiO disparaît dans le cas des solutions solides, lorsque ce composé renferme en poids 5% de FeO ou 10% de CoO . ROOKSBY et TOMB (2) indiquent également que la déformation subie par FeO au

point de NEEL diminue quand l'écart à la composition stoechiométrique augmente. SHIMOMURA et TSUBOKAWA (13) signalent que dans le cas de la solution 0,76 NiO-0,24 CuO le changement de structure n'apparaît qu'à une température (298°K.) bien inférieure à celle du point de NEEL de la solution (444°K.).

Le changement de structure des oxydes purs semblant ainsi lié à la corrélation qui s'établit entre les sous-réseaux au-dessous de T_N , il serait souhaitable de rechercher la nature de ces changements dans le cas des solutions solides.

L'étude d'une solution solide telle que pCoO-qMgO est également intéressante, une telle solution ne pouvant devenir antiferromagnétique que si sa teneur en ions Co^{++} est suffisante. La température d'anomalie est alors donnée par la relation de SMART (14)

$$p\mathcal{L}_N = -I/5 \quad (5)$$

déduite de la relation (3) en y faisant :

$$\mathcal{L} = 0,$$

le terme correctif de la loi de CURIE-WEISS $\chi = \frac{C}{T + \theta(p)}$

étant égal à $\theta(p) = p \theta(I)$

La relation (3) peut être généralisée : la température de NEEL d'une solution de trois oxydes, telle que pMnO-qCoO-rNiO, est donnée par la formule :

$$p\mathcal{L}_N + q\mathcal{L}'_N + r\mathcal{L}''_N = -I/5 \quad (6)$$

où $\mathcal{L}$, $\mathcal{L}'$ et $\mathcal{L}''$ sont les fonctions de Langevin relatives aux ions Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} .

METHODE DE MESURE DES CHALEURS SPECIFIQUES

A - PRINCIPE.

Désirant mesurer les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de solutions solides, de préparation longue et délicate, nous avons choisi une méthode de mesure ne nécessitant qu'une masse relativement faible de produit (environ 15 grammes) et permettant néanmoins la détermination précise de la température d'anomalie.

Cette méthode dont le principe est dû à ANDREWS (15) a été utilisée par SYKES (16) et EXTERMANN et WEIGLE (17). Elle a servi à ZIEGLER et MESSER (18) à déterminer le maximum de la chaleur spécifique des sels d'ammonium. Elle a d'autre part été utilisée par Madame ASSAYAG (19) pour la détermination de la chaleur spécifique des oxydes de cobalt, et nickel et de leurs solutions solides.

La substance étudiée est placée dans un petit cylindre métallique fermé A, (fig. 4) lui-même enfermé dans une enceinte B (fig. 5) chauffée extérieurement par un enroulement électrique.

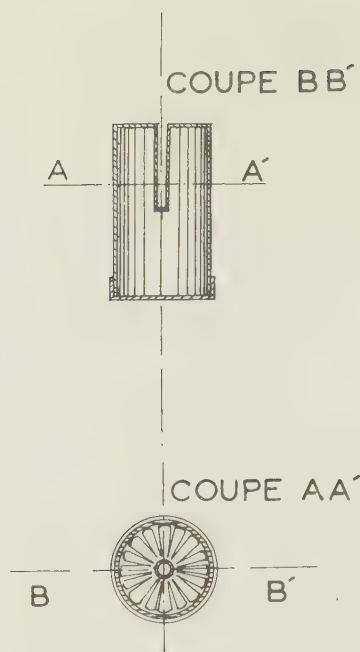


Figure 4 - Récipient calorimétrique A. Coupe longitudinale et transversale.

On mesure le temps t_i nécessaire pour que la température du récipient rempli du produit étudié i s'élève de quelques degrés et on le compare aux temps t_s et t_o , nécessaires pour que la température du récipient rempli d'une substance de référence s , et celle du calorimètre vide, s'élève du même nombre de degrés, dans des conditions expérimentales identiques, c'est-à-dire lorsqu'on maintient la même différence de température entre le récipient cylindrique et le manchon chauffant D.

Soit m_i et m_s les masses de substances utilisées, M_i et M_s les masses moléculaires, C_i et C_s les valeurs moyennes des chaleurs spécifiques molaires dans l'intervalle considéré, sous pression constante, des substances i et s , C la chaleur spécifique du métal constituant A, m la masse de A, et K une constante dépendant de l'appareil. Lorsque la température θ du solide (ou du calorimètre) s'élève de $\Delta\theta$ la chaleur reçue du four est égale à :

$$\begin{aligned} Q_o &= mc \Delta\theta = K t_o \\ Q_i &= m_i \frac{C_i}{M_i} \Delta\theta + mc \Delta\theta = K t_i \\ Q_s &= m_s \frac{C_s}{M_s} \Delta\theta + mc \Delta\theta = K t_s \end{aligned}$$

suivant que le calorimètre est vide ou rempli de la substance à étudier i , ou rempli de la substance de référence, d'où :

$$K (t_i - t_o) = \frac{m_i C_i}{M_i} \Delta\theta$$

$$K (t_s - t_o) = \frac{m_s C_s}{M_s} \Delta\theta$$

et finalement :

$$C_i = \frac{M_i}{M_s} \frac{m_s}{m_i} \cdot \frac{t_i - t_o}{t_s - t_o} C_s \quad (7)$$

L'appareil utilisé est un calorimètre à transmission contrôlée de chaleur.

B - DESCRIPTION de l'APPAREILLAGE.

Le cylindre A a 2cm de diamètre et 4 cm de hauteur. Il est en laiton bronzé extérieurement pour les mesures entre l'azote liquide et la température ordinaire, et en "Monel" dans le cas des mesures faites entre la température ambiante et 300°C. Un tube creux de 2 mm de diamètre soudé à la base supérieure du cylindre sert à loger les soudures des couples thermoélectriques destinés au repérage de la température. Une bande de cuivre mince, d'épaisseur 5/100 mm et de hauteur 4cm, pliée comme l'indique le croquis, est placée à l'intérieur du cylindre afin de faciliter les échanges thermiques au sein du produit (fig. 4).

L'enceinte B est en laiton ou en acier au molybdène MoI8 suivant que les mesures se font au-dessous ou au-dessus de la température ambiante (fig. 5 et 6). Elle est fermée à sa partie supérieure au moyen d'un joint sphéro-conique qui assure une étanchéité parfaite et qui laisse passer un tube C en monel ou en acier, de 4mm de diamètre. Ce tube qui sert à amener les soudures de deux couples thermoélectriques Δ_1 et Δ_2 se termine par un rôdage interne en acier sur lequel s'adapte un rôdage externe en pyrex terminé par un bulbe muni de quatre entrées capillaires évasées, où les fils de couple sont piccinés. Sur ce bulbe se trouve soudé un robinet. Le cylindre A est suspendu au joint sphérique au moyen de 3 fils de coton ou de cuivre (même dans ce dernier cas, malgré la forte conductibilité du cuivre, les échanges thermiques sont négligeables). Le chauffage de B s'effectue à l'aide d'un petit four D, formé d'un cylindre en cuivre pur, de 1 mm d'épaisseur, rainuré extérieurement, sur lequel se trouve enroulée une résistance chauffante en fil de constantan, de diamètre 0,17mm, et de valeur approximative 200 ohms.

Dans le calorimètre utilisé aux basses températures, une couche de vernis maintient les fils dans les rainures, et dans le modèle pour hautes températures, l'enroulement fait à l'aide d'un fil placé dans une gaine de laine de pyrex est recouvert d'une couche de ciment réfractaire faisant écran thermique (fig. 6)

Le cylindre chauffant D coulisse à frottement dur sur l'enceinte B. La résistance est reliée à une alimentation stabilisée 0 - 400 Volts par l'intermédiaire de deux rhéostats à curseur à vis (0 - 1800 ohms et 0 - 180 ohms) montés en série et permettant de régler l'intensité du courant de chauffage avec une grande précision.

Les thermocouples Δ_1 et Δ_2 en cuivre constantan permettent de déterminer à chaque instant, Δ_1 la température au centre du cylindre A, et Δ_2 la différence de température entre la paroi intérieure de A et la paroi extérieure de B.

Le calorimètre est placé à l'intérieur E d'un vase de DEWAR F, en pyrex non argenté, fermé par un couvercle métallique. Sur ce couvercle se trouvent soudés le tube C et deux autres tubes ; l'un I sert au passage des conducteurs d'alimentation de la résistance et des fils du thermocouple Δ_2 , l'autre J est soudé à un robinet par l'intermédiaire d'un raccord métal pyrex. Un manchon

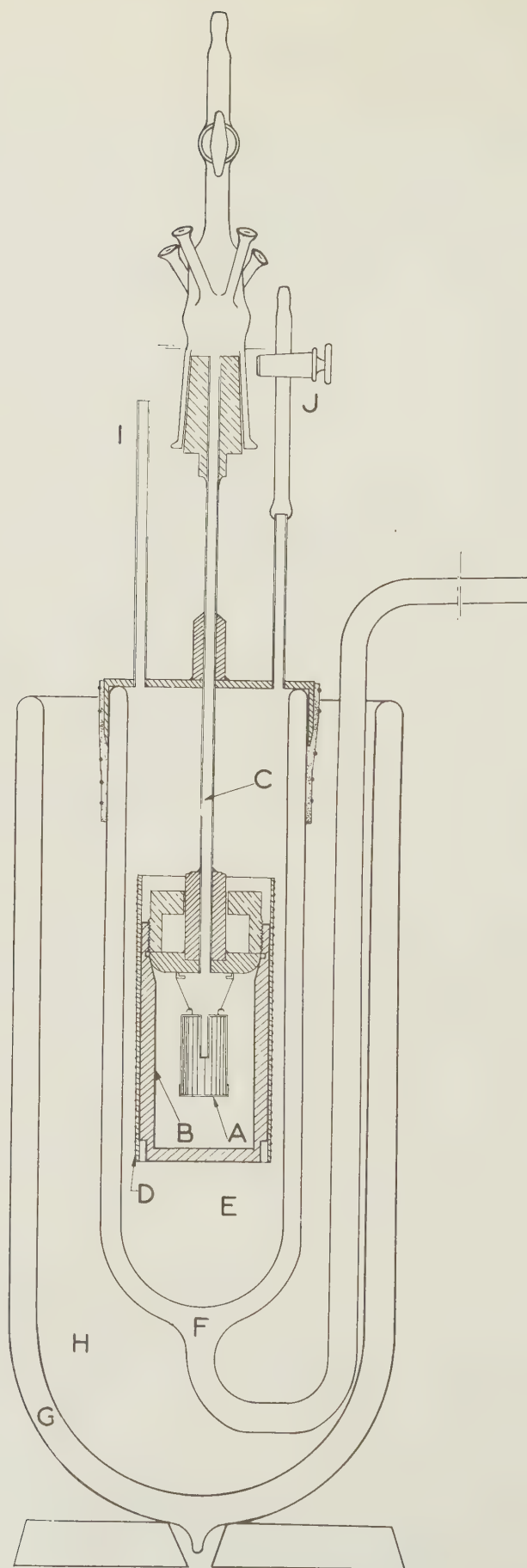


Figure 5 - Ensemble du montage calorimétrique utilisé dans l'intervalle des températures 90°K - 350°K .

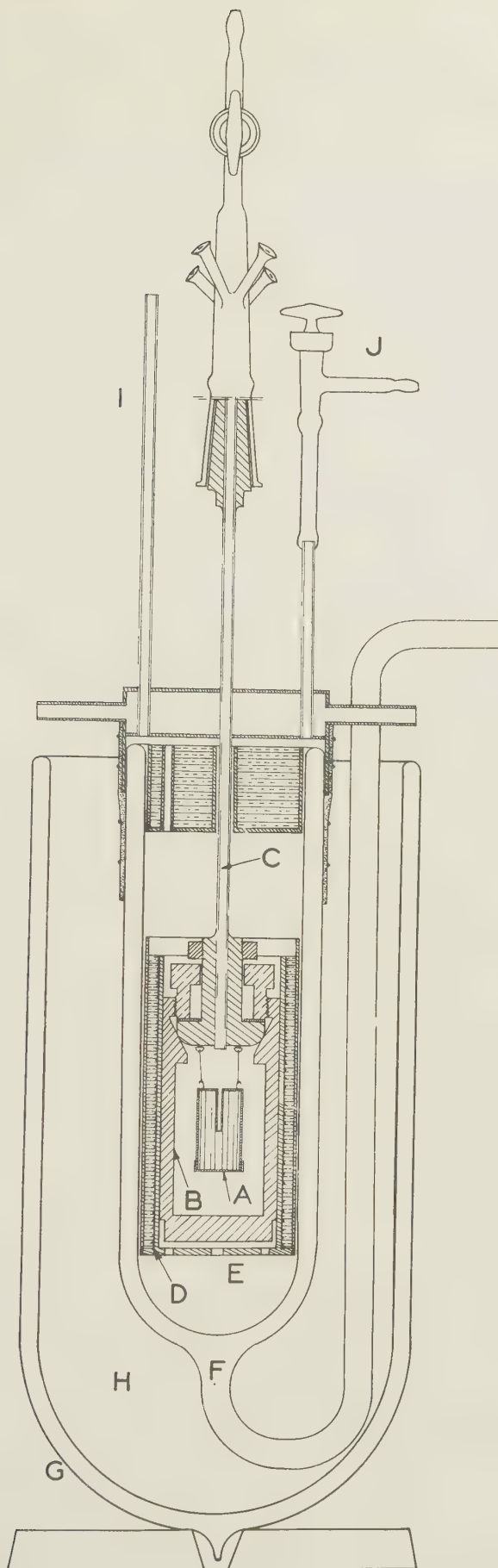


Figure 6 - Ensemble du montage calorimétrique utilisé dans l'intervalle des températures 300°K - 600°K.

de caoutchouc assure l'étanchéité de la fermeture. On peut ainsi faire le vide à l'intérieur du vase de DEWAR, ou le remplir d'un gaz inerte ; les condensations gênantes de vapeur d'eau sont ainsi évitées.

Un tube soudé à la base du vase de DEWAR F permet de faire le vide dans l'espace compris entre les parois, ou d'y introduire de l'hélium.

Le DEWAR F est placé entièrement dans un grand vase de DEWAR G de 10 litres de capacité.

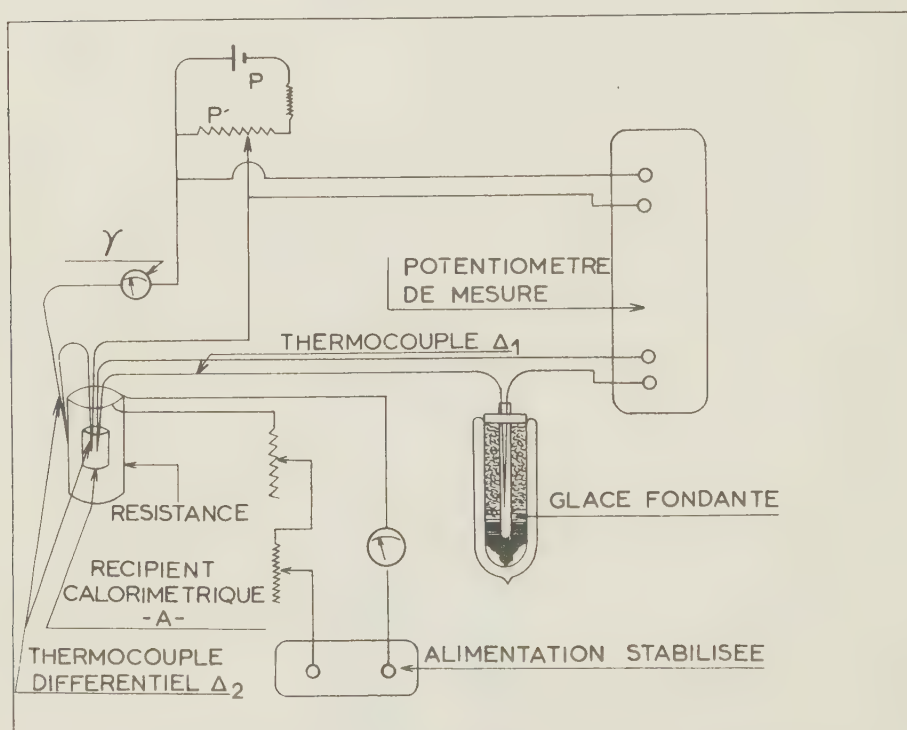


Figure 7 - Schéma d'ensemble du montage électrique. (Résistance chauffante et couples thermoélectriques).

La figure (7) montre la disposition des circuits électriques. Les forces électromotrices sont mesurées par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre type P12 fabriqué par l'Association des Ouvriers en Instruments de Précision, donnant le microvolt. Lorsque le galvanomètre γ ne dévie plus, la différence de température $T_B - T_A$, entre l'extérieur de l'enceinte B et l'intérieur du récipient A, est telle que la force électromotrice du couple différentiel est égale à la f.e.m. qu'on lui oppose.

Le dispositif pourrait, avec de légères modifications, en utilisant des couples Or + Argent - Or + cobalt, être employé jusqu'à la température de l'hydrogène liquide.

C - PROCESSUS EXPERIMENTAL.

Le tube A étant rempli de la substance à étudier, par exemple de l'oxyde de cobalt pur, on fait le vide dans les différentes enceintes B, E, F et entre les parois du dewar intérieur F, puis on y introduit de l'hélium sous la pression atmosphérique. On remplit alors le dewar extérieur (espace H) d'azote liquide ; au bout de quelques heures, la température du produit est approximativement celle de l'azote liquide. On remplace alors l'hélium de l'enceinte A par de l'argon sous la pression de 25cm de mercure, et on fait le vide dans les enceintes E et F en le maintenant aussi poussé que possible pendant toute la durée de la mesure.

On établit alors progressivement une différence de potentiel entre les extrémités de la résistance D jusqu'à ce que la différence des températures $T_B - T_A$ ait une certaine valeur choisie à l'avance de l'ordre de 2 degrés C, correspondant à une f.e.m. de l'ordre de 200 microvolts. On maintient cette f.e.m. à ± 2 microvolts près pendant toute la durée de l'expérience, qui dans le cas de l'oxyde de cobalt comprend l'ensemble des mesures effectuées dans l'intervalle de température 90°K - 350°K. La durée de la mesure est d'une dizaine d'heures, ce qui correspond à une élévation de température du produit de 0,2°C par minute.

Les couples thermoélectriques sont étalonnés en utilisant des corps purs dont les températures de fusion ou d'ébullition s'échelonnent entre 70°K et 600°K.

N^2	77°K, (ébullition)
O^2	90°K, (ébullition)
Isopentane	112,5°K, (fusion)
Chlorure d'éthyle	134,3°K, (fusion)
Méthylcyclohexane	146,7°K, (fusion)
CS_2	161,4°K, (fusion)
$CHCl_3$	209,5°K, (fusion)
C_6H_5Cl	227,8°K, (fusion)
CCl_4	250,1°K, (fusion)
OH_2	273°K, (fusion)
Héliotropine	310°K, (fusion)
Acétoxime	334°K, (fusion)
Dibenzélidèncyclohexanone	391°K, (fusion)
Acétamide	354°K, (fusion)
OH_2	373°K, (fusion)
Benzanilide	436°K, (fusion)
Dicyanidiamide	483°K, (fusion)
Saccharine	501°K, (fusion)
Carbazole	519°K, (fusion)
Etain	505°K, (fusion)
Acide fumarique	560°K, (fusion)
Acide isonicotinique	590°K, (fusion)

L'une des soudures du couple servant au repérage des températures est placée dans la glace fondante. La force électromotrice du couple cuivre-constantan est alors respectivement égale à - 4900 microvolts et à 15000 microvolts quand la température de la 2ème soudure est égale à 83°K et 560°K. On détermine les temps (compris entre 5 et 10 minutes suivant les cas) correspondant à une variation de la f.e.m. du couple de 100 microvolts.

On détermine avec plus de précision la température et l'amplitude de l'anomalie en effectuant une nouvelle série de mesures dans un intervalle réduit de températures, comprenant la température de transition, après avoir diminué la vitesse de réchauffement et en déterminant les temps nécessaires pour que la f.e.m. du couple varie seulement de 10 microvolts.

Comme substance de comparaison, nous avons utilisé l'acide benzoïque pour les températures inférieures à 273°K et pour les températures supérieures, le corindon dont les chaleurs spécifiques ont été déterminées avec précision par CUNNINGGS et FURUKAWA (20).

Les mesures faites au-dessus de la température ambiante s'effectuent de façon semblable, mais on remplit alors le grand dewar G d'un mélange d'eau et de glace pilée que l'on renouvelle au cours de l'expérience de façon à ce que sa température reste constante.

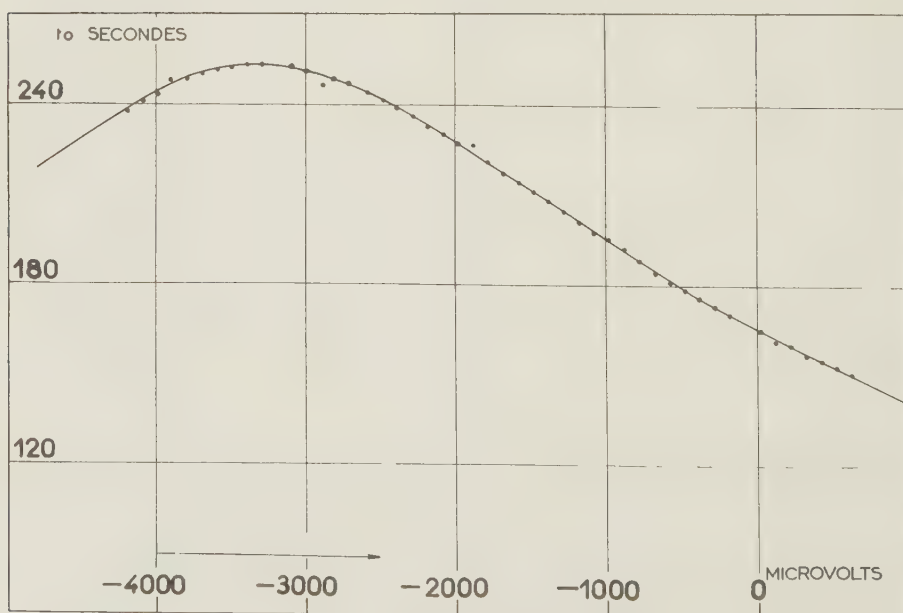


Figure 8 - Mesures effectuées avec le Calorimètre vide. On a porté en abscisses les températures exprimées en microvolts et en ordonnées les temps t_0 exprimés en secondes au bout desquels T_A a varié de 100 microvolts.

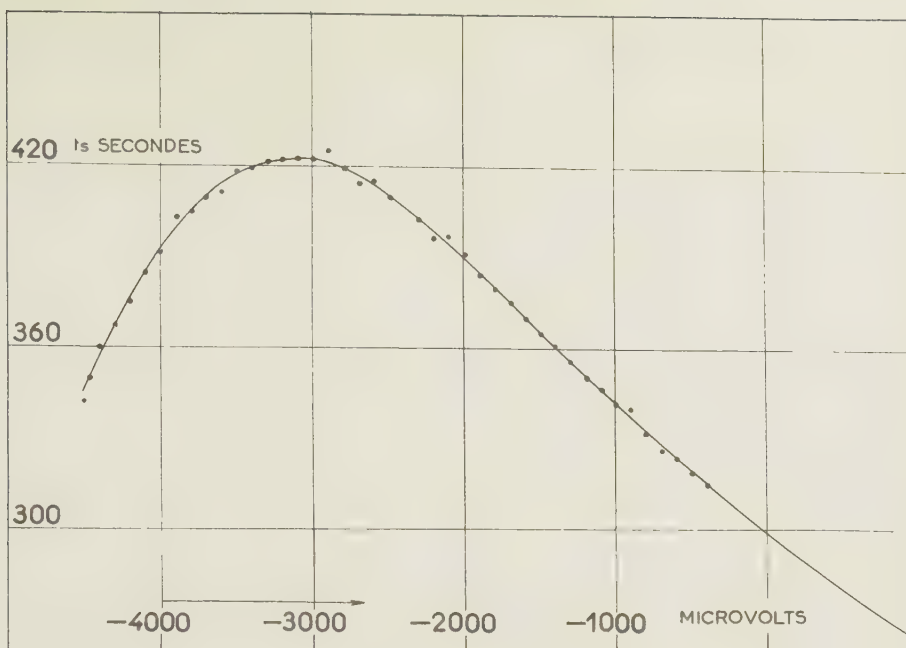


Figure 9 - Mesures effectuées avec le calorimètre rempli de la substance de référence (Acide Benzoïque). On a porté en abscisses les températures T_A exprimées en microvolts, et en ordonnées les temps t_s , exprimés en secondes, au bout desquels T_A a varié de 100 microvolts.

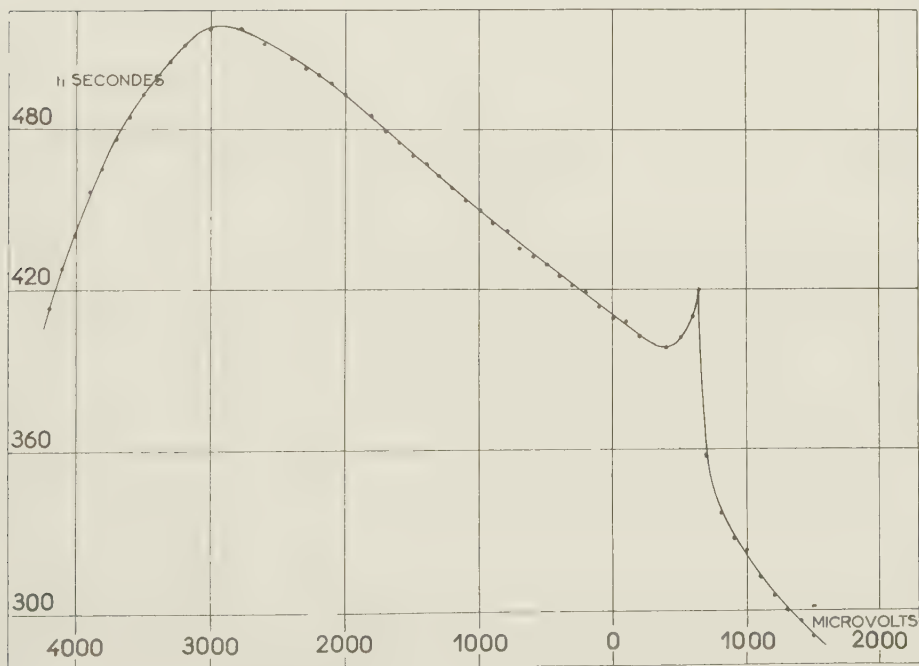


Figure 10 - Mesures effectuées avec le calorimètre rempli de la substance à étudier (oxyde de cobalt pur). On a porté en abscisses les températures T_A exprimées en microvolts et en ordonnées les temps t_i , exprimés en secondes, au bout desquels T_A a varié de 100 microvolts.

Nous donnons à titre d'exemple les séries de courbes qui nous ont permis de déterminer l'anomalie de chaleur spécifique de l'oxyde cobalteux.

Sur les figures (8), (9) et (10) se trouvent tracées les courbes qui représentent respectivement les temps t_0 (calorimètre vide), t_s et t_i , exprimés en secondes, en fonction des f.e.m. des couples exprimés en microvolts.

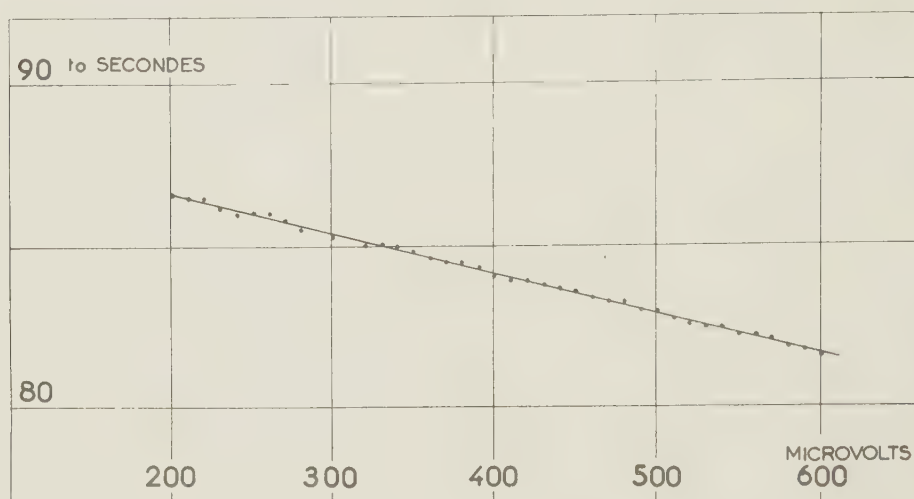


Figure 11 - Mesures effectuées avec le calorimètre vide de part et d'autre du point de transition. On a porté en abscisses les températures T_A exprimées en microvolts et en ordonnées les temps t_0 , exprimés en secondes, au bout desquels T_A a varié de 10 microvolts.

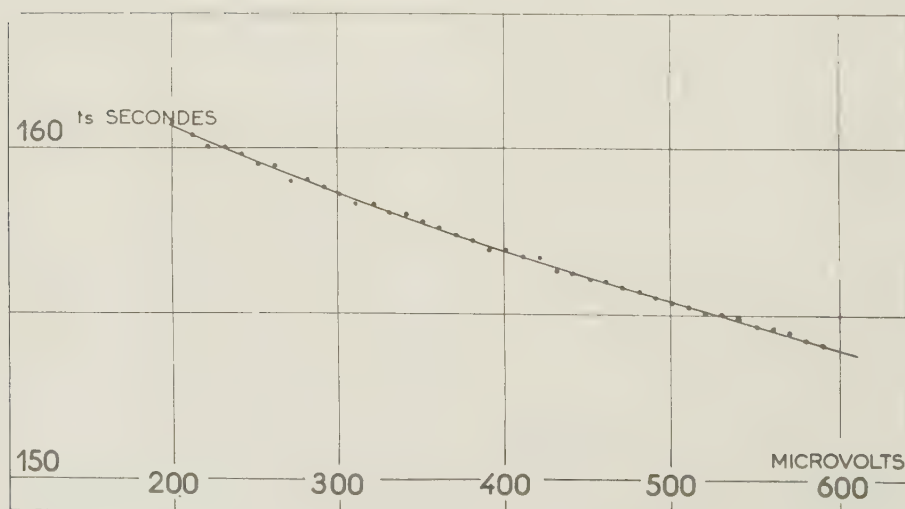


Figure 12 - Mesures effectuées avec le calorimètre rempli de la substance de référence, de part et d'autre du point de transition. On a porté en abscisses les températures T_A exprimées en microvolts et en ordonnées les temps t_s , exprimés en secondes, au bout desquels T_A a varié de 10 microvolts.

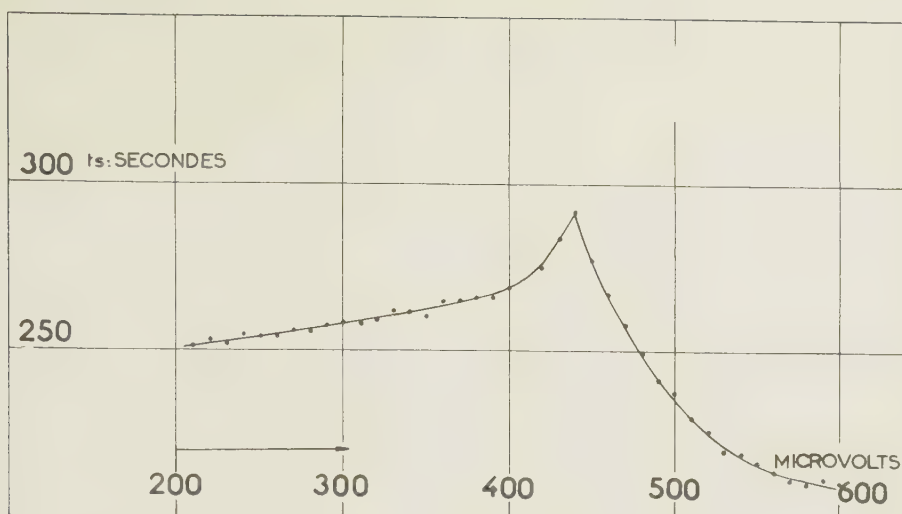


Figure 13 - Mesures effectuées avec le calorimètre rempli de la Substance à étudier (CoO) de part et d'autre du point de transition. On a porté en abscisses les températures T_A exprimées en microvolts et en ordonnées les temps t_i au bout desquels T_A a varié de 10 microvolts.

Les courbes des figures (11), (12) et (13) correspondent à l'étude locale effectuée de part et d'autre de la température d'anomalie. La courbe de la figure (14) représente la chaleur spécifique de l'oxyde de cobalt en fonction de la température.

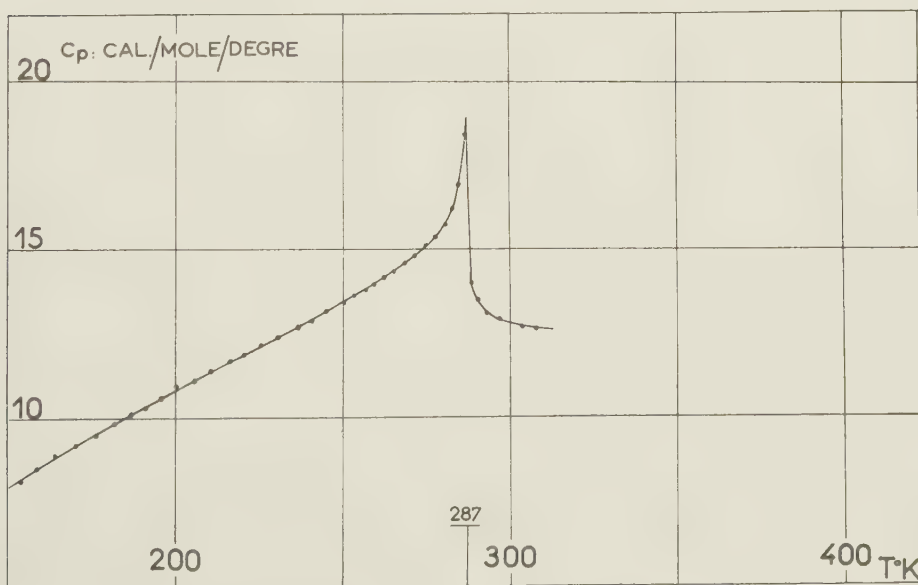


Figure 14 - Courbe définitive, représentant la variation de la chaleur spécifique de l'oxyde de cobalt pur, exprimée en calories par mole et par degré, en fonction de la température exprimées en degrés Kelvin.

III - PREPARATION et ANALYSE des SOLUTIONS SOLIDES

A - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES $p\text{MnO} - q\text{CoO}$ et $p\text{MnO} - r\text{NiO}$.

Les solutions solides $\text{MnO} - \text{CoO}$ ont été préparées par décomposition thermique des carbonates. Ceux-ci sont coprécipités par le bicarbonate de sodium, à partir d'une solution des chlorures, à la température de la glace fondante, suivant la méthode de SAINT-CLAIRE DEVILLE (21). Durant la précipitation, qui ne s'achève qu'au bout de 2 ou 3 jours, on fait barboter bulle à bulle de l'argon dans la solution, ce qui réalise l'agitation de cette dernière et empêche une éventuelle oxydation. Le produit obtenu est assez bien cristallisé, et se lave assez facilement. Lorsqu'on effectue la précipitation à 80°C , comme le font BACON STREET et TREDGOLD (13), dans le cas de la solution solide $p\text{MnO} - q\text{CoO}$, le produit obtenu est colloïdal et se lave difficilement.

Dans le cas de la solution solide $p\text{MnO} - q\text{CoO}$, le précipité de carbonates est filtré sur verre fritté n°4, et lavé à l'eau distillée sous atmosphère d'argon. Il est ensuite introduit dans un matras en silice, puis séché sous vide, l'eau se condensant dans un piège à azote liquide (fig. 15).

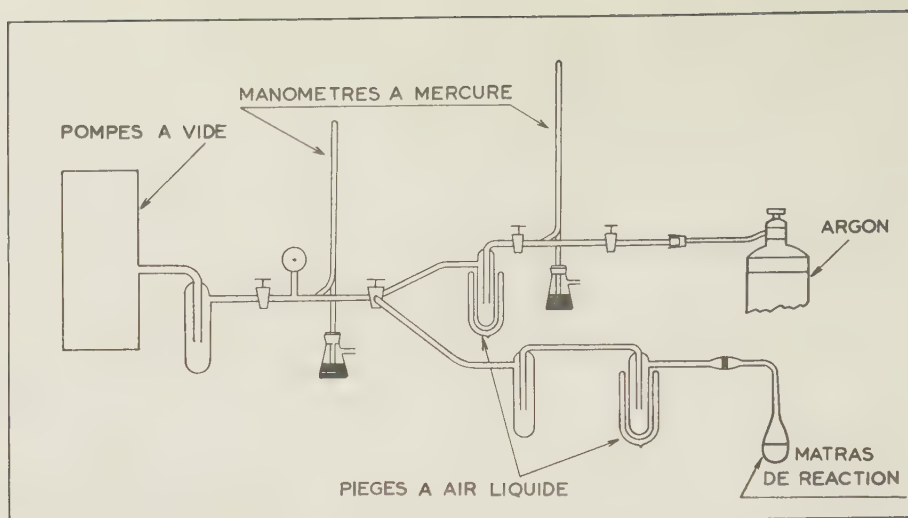


Figure 15 - Montage utilisé dans la préparation chimique des solutions $p\text{MnO} - q\text{CoO}$.

Le matras est alors porté dans un four dont on élève graduellement la température jusqu'à 400°C ; l'eau de composition s'élimine alors entièrement en même temps que du gaz carbonique se dégage. On laisse le produit se refroidir sous vide, puis on introduit de l'argon pur débarrassé de toute trace éventuelle d'hydrogène. On maintient alors le produit pendant quelques heures à 600°C , puis à 700°C et 800°C , de façon à décomposer complètement les carbonates et à éviter l'oxydation de la solution solide lorsqu'on la retire du matras après refroidissement, celle-ci étant d'autant moins oxydable qu'elle est moins pulvérulente et qu'elle a été portée plus longtemps à température élevée. Elle se présente sous forme d'une poudre amorphe, très fine, dont la couleur varie du vert clair au brun rouge suivant la teneur en oxyde de cobalt.

Pour l'obtenir sous une forme bien cristallisée visible au microscope, on la mélange intimement à du chlorure de Potassium dans une nacelle de platine et on porte le tout à 850°C pendant plusieurs jours sous atmosphère d'argon. La solution est extraite de la masse refroidie en dissolvant dans de l'eau distillée le chlorure de potassium. Cette méthode de cristallisation est due à HEDWALL (22).

La décomposition du produit obtenu lors de la coprécipitation des carbonates de manganèse et de nickel s'est montrée beaucoup plus difficile à mener correctement que dans le cas précédent. Afin d'éviter la réduction de l'oxyde de nickel par les traces d'hydrogène que renferme l'argon commercial, toutes les opérations ont été effectuées en atmosphère de gaz carbonique (fig. 16). De plus, l'opération a été menée de façon à éviter l'oxydation de l'oxyde de manganèse par la vapeur d'eau. Le gaz carbonique utilisé a été préparé par l'action de l'acide phosphorique sur un mélange fondu en proportions égales de carbonate de Potassium et de carbonate de sodium. L'acide phosphorique utilisé était de l'acide commercial pur, préalablement porté à l'ébullition, auquel on ajoutait une quantité suffisante d'anhydride phosphorique. Les carbonates, tout d'abord lavés à l'eau distillée et à l'acétone sous atmosphère d'anhydride carbonique, ont été placés dans une nacelle de platine

que l'on introduit dans un tube de quartz transparent. Ce tube a été disposé dans un four électrique ouvrant dont la partie supérieure est mobile, de façon que l'on puisse examiner l'aspect du produit au cours de la réaction (fig. 17). On n'a commencé à élever la température du four qu'après avoir purgé l'appareil de toute trace d'air, en y faisant le vide, puis en le remplissant de gaz carbonique à plusieurs reprises.

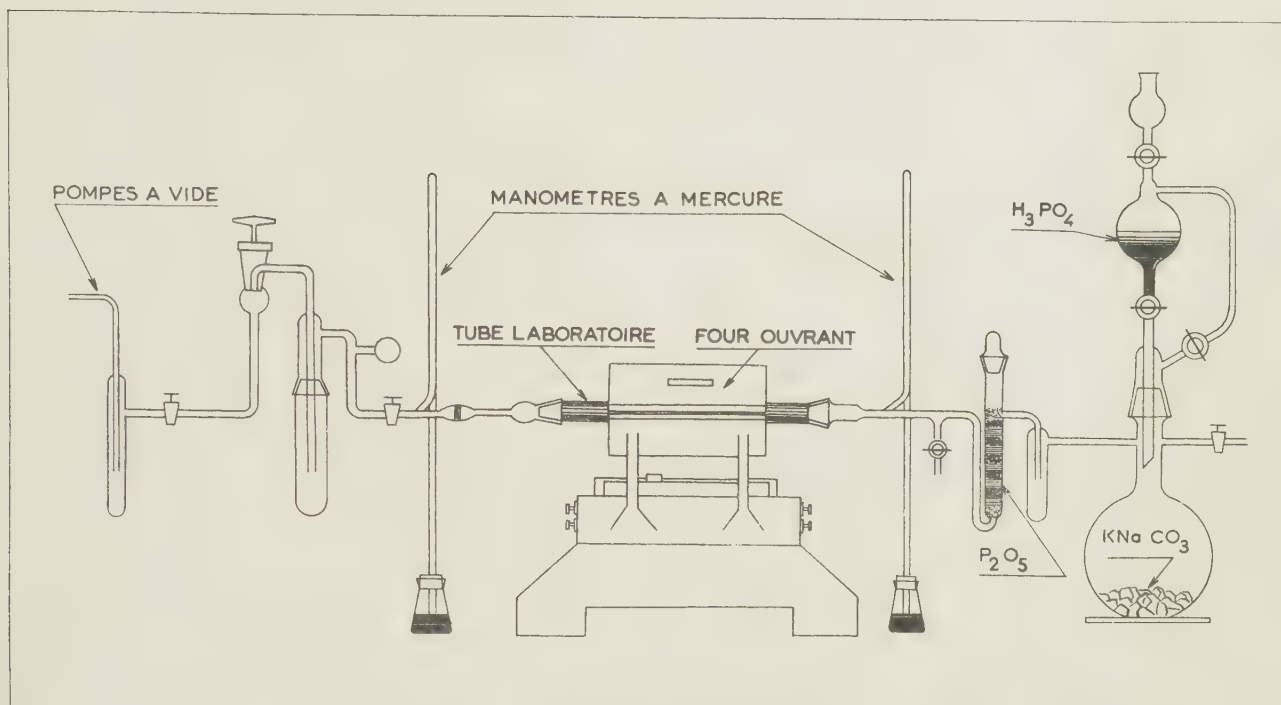


Figure 16 - Montage utilisé dans la préparation des solutions solides $p\text{MnO} - r\text{NiO}$ et $p\text{MnO} - q\text{CoO} - r\text{NiO}$.

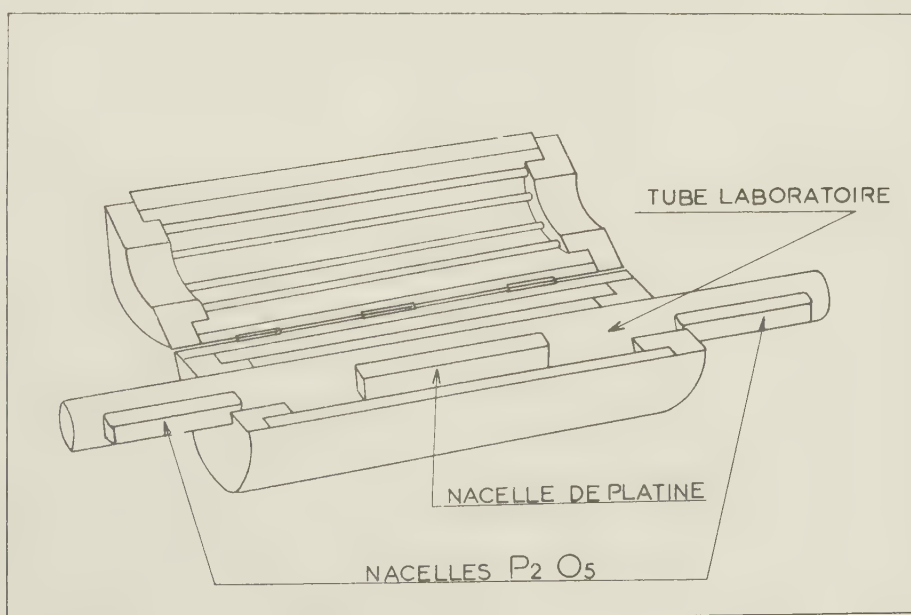


Figure 17 - Schéma du four ouvrant utilisé dans la préparation des solutions solides $p\text{MnO} - r\text{NiO}$ - et $p\text{MnO} - q\text{CoO} - r\text{NiO}$.

Afin d'éliminer le plus rapidement possible l'eau qui se dégage au cours de la décomposition, la nacelle de platine est disposée entre deux nacelles remplies d'anhydride phosphorique ; par ailleurs, le tube laboratoire se trouve relié à un piège à air liquide démontable que l'on peut isoler du reste de l'appareillage par deux robinets. Le chauffage a été conduit avec précaution, la température s'élevant par paliers de 40 à 50°C. On supprimait alors le chauffage et on laissait le produit se refroidir jusqu'à la température ambiante dès que l'eau se déposait sur les extrémités froides du tube de quartz. Puis on faisait le vide sur le produit et on remplissait à nouveau l'appareil d'anhydride carbonique.

La substance est ainsi portée en plusieurs jours à 400°C, température à laquelle toute l'eau se trouve éliminée. On élève ensuite la température à 800°C pendant quelques heures. Il faut durant les manipulations, faire très lentement le vide dans l'appareil de façon à éviter toute projection du produit.

B - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES pMnO - qCoO - rNiO.

La même méthode nous a servi à la préparation des solutions ternaires pMnO - qCoO - rNiO.

Par suite des solubilités différentes des carbonates dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, il est impossible d'aboutir à une composition connue a priori, ce qui rend indispensable l'analyse du produit obtenu.

Désirant obtenir des solutions de composition connue à l'avance, nous avons précipité les hydroxydes à chaud par la triméthylamine. A cet effet, la solution des chlorures a été placée dans un autoclave que l'on a rempli d'argon sous une pression de 50 atmosphères. Puis l'autoclave ayant été porté à la température de 200°C, on y introduit la triméthylamine sous une pression supérieure à celle qui régnait alors dans l'enceinte ; malheureusement l'oxydabilité des hydroxydes de manganèse et de cobalt rendait très difficile leur lavage, aussi avons-nous abandonné cette méthode et repris celle des carbonates.

C - PREPARATION DES OXYDES PURS MnO, CoO, NiO.

Les produits purs ont été préparés par la méthode qui vient d'être exposée. De plus, le protoxyde de manganèse a été préparé par réduction du bioxyde de manganèse par l'hydrogène à 1100°C, les oxydes de cobalt et de nickel par calcination des nitrates à l'air. Ensuite on a fait cristalliser les oxydes par la méthode de SAINT-CLAIRE DEVILLE (20). L'oxyde de manganèse est placé dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de pythagoras que l'on chauffe à l'aide d'un four électrique à résistance de platine. On envoie sur l'oxyde porté à 1000°C, pendant 12 heures, de l'hydrogène que l'on a fait préalablement barboter bulle à bulle dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique. On chasse ensuite l'acide chlorhydrique en envoyant pendant deux heures un courant d'hydrogène sec plus rapide et on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

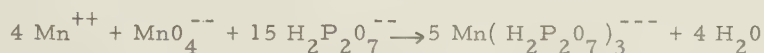
Dans le cas des protoxydes de cobalt et de nickel, on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'argon chargé de gaz chlorhydrique humide que l'on fait passer pendant plusieurs jours sur le produit porté à 1150°C. On maintient ensuite CoO et NiO, respectivement à 900°C et 800°C, en atmosphère d'acide chlorhydrique humide pendant 12 heures pour réoxyder le métal qui pourrait provenir d'une dissociation des oxydes aux environs de 1150°C.

MnO et NiO se présentent sous forme de cristaux de teinte verte, CoO de cristaux de teinte rouge très foncé, tendant vers le noir.

D - ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES pMnO - qCoO.

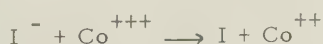
On dissout Ig. de solution solide dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution obtenue de l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe le tout au bain de sable, jusqu'à élimination totale du gaz chlorhydrique. On obtient ainsi une solution des sulfates de manganèse et de cobalt que l'on étend à 500cc et que l'on divise en deux parties ; l'une servira au dosage du manganèse, et l'autre à celui du cobalt.

La méthode utilisée pour le titrage du manganèse est basée sur l'oxydation de l'ion manganoux par l'ion permanganate en présence d'une solution neutre de pyrophosphate de sodium.



Le pyrophosphate manganique ayant comme le permanganate de potassium, une coloration rouge-violette intense, le titrage se fait par la méthode potentiométrique. On plonge dans la solution une électrode de platine brillant et une électrode au calomel et on mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le potentiel de l'électrode de platine indicatrice varie très rapidement vers la fin de la réaction (point d'équivalence). Il est essentiel que le pH de la solution ait été préalablement ajusté entre 6 et 7, par addition de soude ou d'acide sulfurique concentrés. On amène le pH, que l'on mesure à l'aide d'un pH mètre à la valeur 6,5.

On sépare le cobalt du manganèse en le précipitant par une solution acide d' α nitroso β naphтол. Le précipité rouge obtenu, très volumineux, est filtré sur filtre sans cendres, lavé et séché. On le calcine dans un creuset de platine, après l'avoir recouvert d'une couche d'acide oxalique anhydre. Comme il existe quelque doute sur la composition exacte du précipité, celui-ci est transformé en sulfate de cobalt par un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée. On fait passer le cobalt à l'état trivalent en l'engageant dans un complexe carbonique soluble obtenu en ajoutant, jusqu'à neutralisation de la solution de sulfate, une solution de bicarbonate de sodium débarrassée d'oxygène. On ajoute ensuite un excès de bicarbonate de sodium solide et quelques cm³ d'eau oxygénée concentrée. On refroidit la solution verte obtenue. L'excès d'eau oxygénée est éliminé par agitation de la solution pendant trois heures, L. MALAPRADE (23) ayant montré que le bicarbonate de sodium catalyse la décomposition de l'eau oxygénée. On réduit alors le cobalt trivalent à l'état cobalteux par l'iodure de potassium en milieu acétique.



et on titre l'iode libéré par le thiosulfate de sodium.

Le manganèse est évalué avec une erreur inférieure au 1/500, le cobalt avec une erreur de l'ordre de 1/100.

E - DOSAGE DES SOLUTIONS SOLIDES pMnO - rNiO.

Comme dans le cas précédent, les oxydes sont transformés en sulfates, le manganèse dosé par potentiométrie, et le nickel précipité à l'aide d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime.



Le procédé ne donne de bons résultats que si la concentration en sel de nickel ne dépasse pas 1/1000 de mole par litre. On évite ainsi une précipitation possible de la diméthylglyoxime et une éventuelle redissolution du complexe nickel-diméthylglyoxime. On ajoute à la solution des traces de sulfite de sodium, dont la présence empêche l'oxydation des ions manganoux, et de l'acétate de sodium qui facilite le rassemblement du précipité et produit un effet tampon. Puis, on porte la solution à 80°, on ajoute la solution alcoolique de diméthylglyoxime en léger excès, et, goutte à goutte, en agitant, une solution diluée d'ammoniaque jusqu'à odeur persistante. On porte à l'ébullition pendant quelques minutes et on laisse reposer pendant quelques heures. Le précipité filtré sur verre fritté n°4 (creuset de SCHOTT) est porté à 120°, puis refroidi dans un dessiccateur ; on le pèse après avoir maintenu le creuset pendant 1/4 d'heure dans la cage de la balance. Le précipité est alors lavé avec de l'eau tiède contenant 10% d'alcool, puis à l'eau pure jusqu'à disparition des ions sulfates. Le précipité est desséché à 105°, puis le creuset, après refroidissement dans un dessiccateur, est pesé dans les mêmes conditions que précédemment.

L'erreur commise sur le dosage du nickel est de l'ordre du 1/100.

F - ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES pMnO - qCoO - rNiO.

Après transformation des oxydes en sulfates, les différents cations sont dosés comme précédemment ; il faut noter que lors de la précipitation du nickel sous forme du complexe nickel-diméthylglyoxime, la présence en quantité suffisante d'acétate d'ammonium empêche la précipitation du cobalt.

G - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES qCoO - rNiO.

Elles ont été obtenues en évaporant à sec et calcinant à l'air un mélange de quantités connues de solutions titrées de nitrate de cobalt et de nitrate de nickel. Le produit noirâtre obtenu a été placé dans une nacelle de platine que l'on a introduite dans un tube de "Pythagoras", puis on l'a porté à 1100°C en atmosphère d'argon pendant une dizaine d'heures. On l'a fait cristalliser par la méthode de SAINTE CLAIRE DEVILLE, en envoyant pendant plusieurs jours dans le tube réfractaire porté à 1100° - 1150° un courant très lent d'argon chargé d'acide chlorhydrique humide. Il n'est pas possible de dépasser cette température en raison de la dissociabilité des oxydes et notamment de NiO. Pour éviter la réduction des oxydes, l'argon utilisé doit être exempt de toute trace d'hydrogène. La couleur des solutions obtenues varie du brun rouge au vert clair à mesure que la concentration en oxyde de nickel augmente.

H - ANALYSE DES SOLUTIONS SOLIDES qCoO - rNiO.

Après transformation des oxydes en sulfates, le nickel a été titré comme dans les solutions précédentes à l'aide de la diméthylglyoxime. Les ions cobalteux ont été titrés potentiométriquement en les oxydant par une solution I/10 molaire de ferricyanure de potassium, renfermant une forte proportion d'ammoniaque et de citrate d'ammonium. Cette solution, placée dans un bécher, est préservée de l'air par une couche d'hexane et agitée très énergiquement. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de platine brillant et l'électrode au calomel, plongées dans cette solution. La solution renfermant le sulfate de cobalt d'une concentration molaire voisine de 0,05 est placée dans une burette.

Le point d'équivalence se traduit par un saut de la différence de potentiel de l'ordre de 200 millivolts.

Les résultats de l'analyse coïncident au I/100 près avec la composition de départ.

L'erreur commise dans la détermination du cobalt est inférieure au 1/100.

I - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES pMnO qFeO.

On a fait agir de l'acide oxalique en excès sur une solution de formiate ferreux et d'acétate de manganèse. Le précipité d'oxalate mixte obtenu a été filtré sur verre fritté, desséché à l'étuve à 110°, calciné à 1100° durant 12 heures dans un courant d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone en proportions équimoléculaires (mélange de DEBRAY) et recalciné durant le même temps dans un courant de CO et CO₂, que l'on a fait préalablement barboter dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique.

On a laissé ensuite refroidir lentement le produit de la réaction dans un courant sec de CO et CO₂.

On a pu ainsi préparer des solutions solides renfermant de 0 à 90% de FeO, bien cristallisées et présentant à la température ordinaire une susceptibilité magnétique indépendante du champ.

J - ANALYSE DES SOLUTIONS pMnO - qFeO.

Le fer et le manganèse ont été dosés sur des échantillons séparés.

Dosage du Fer.

On utilise l'action oxydante du biochromate de potassium sur l'ion ferreux en milieu acide en présence d'un indicateur d'oxydoréduction : la diphénylamine sulfonate de sodium. Celle-ci en milieu phosphorique prend une teinte violette lorsque tous les ions ferreux sont oxydés.



Le dosage a été effectué dans un appareil qui permet la dissolution de l'échantillon à l'abri de l'air et dont le schéma est indiqué sur la figure (18).

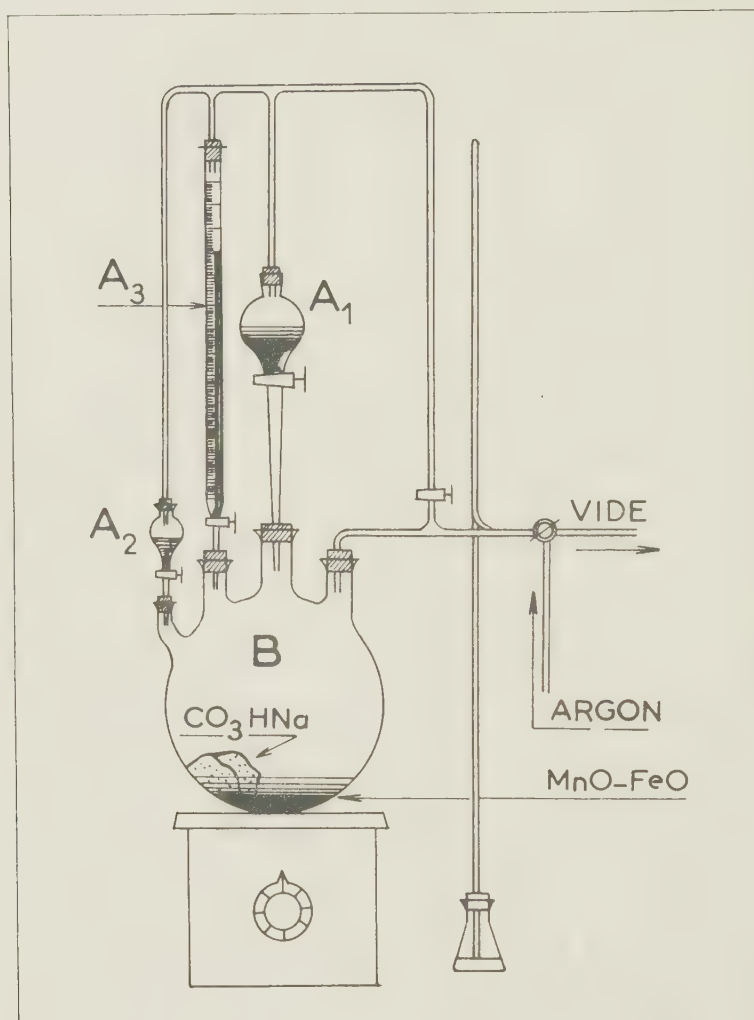


Figure 18 - Appareillage destiné à l'analyse en atmosphère inerte des solutions solides pMnO - qFeO.

On introduit dans le ballon B quelques pastilles de bicarbonate de sodium et 0,400 g de solution solide. L'ampoule A₁ renferme une solution d'acides sulfurique et phosphorique obtenue en ajoutant 5cc d'acide phosphorique de densité 1,35 à 30 cc d'acide sulfurique de densité 1,41. (Cette solution a été bouillie préalablement et refroidie en atmosphère d'argon comme d'ailleurs toutes les autres solutions utilisées.). L'ampoule A₂ permet l'introduction de 0,5cc de diphénylamine sulfonate de sodium ; la burette A₃ renferme une solution de bichromate de potassium 0,1N.

L'appareil ayant été purgé d'air et rempli d'argon, on dissout la solution solide dans la solution d'acides sulfurique et phosphorique, on ajoute le diphénylamine sulfonate de sodium et on titre par le bichromate en agitant constamment. La correction d'indicateur a été faite lors d'un essai préliminaire. Une recherche qualitative précise ne permet pas de déceler la moindre trace d'ion ferrique. L'erreur commise sur la détermination de l'ion ferreux est de l'ordre de 1/100.

Dosage du Manganèse.

Il a été effectué par potentiométrie, après avoir fait passer le fer à la valence 3.

Une masse de solution solide d'environ 0,100 g a été dissoute dans une solution d'acide nitrique de densité 1,19 à laquelle on avait préalablement ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Les produits nitreux ont été éliminés par ébullition. La solution obtenue, étendue à 250cc et à laquelle on a ajouté 0,1g d'urée a servi au dosage du manganèse suivant la méthode utilisée dans le cas des solutions $MnO - CoO$ et $MnO - NiO$.

K - PREPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES $pCoO - qMgO$.

L'oxalate mixte de manganèse et de cobalt a été précipité par un gros excès d'acide oxalique dans une solution d'acétates de cobalt et de magnésium. Puis la solution mère et le précipité ont été portés à l'étuve à 250°. Le produit noirâtre obtenu a été ensuite chauffé à 1100° pendant 24 heures dans un courant rapide d'argon, puis refroidi pendant 10 heures en atmosphère d'argon. Il a ensuite été mélangé intimement à un volume égal de ClK anhydre et porté à 1050° pendant 20 heures en atmosphère d'argon. Après refroidissement, le ClK a été dissous dans de l'eau distillée, le résidu filtré, lavé et séché. On obtient ainsi une solution solide bien cristallisée de teinte rose.

L - ANALYSE DES SOLUTIONS $pCoO - qMgO$.

Elle a été effectuée après transformation des oxydes en sulfates.

Dosage du cobalt.

Les ions cobalteux ont été dosés potentiométriquement à l'aide du ferricyanure de potassium comme dans le cas des solutions $qCoO - rNiO$.

Dosage du magnésium.

On utilise la propriété qu'a l'ion magnésium de former avec le sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétra-acide acétique (titriplex III Merck) un chélate hydrosoluble et non dissocié. On est averti que tous les ions Mg^{++} ont été complexés en ajoutant préalablement à la solution du noir ériochrome T (sel de sodium de l'acide I - I - hydroxy - 2 - naphtylazo) - 6 - nitro - 2 - naphtol -

4 - sulfonique) ou plus exactement un comprimé Merck qui renferme ce composé et un produit tampon. Cet indicateur spécial, de teinte rouge, a également la propriété de former un complexe vert avec l'ion magnésium Mg^{++} , moins stable que le chélate formé par le titriplex III ; par suite le noir ériochrome T complexe une fraction équivalente des ions magnésium. La solution prend la teinte rouge caractéristique du complexe.

On procède alors au titrage des ions Mg^{++} dans un milieu de pH voisin de 10. A cet effet, on ajoute à la solution de l'ammoniaque et l'on verse une solution de titriplex III 1/10 molaire jusqu'à virage bien net du rouge au vert.

Le titriplex III commence par complexer les ions Mg^{++} libres ; puis, à la fin du titrage il chelate les ions Mg^{++} complexés par l'indicateur dont le complexe est peu stable. Le complexe formé par le noir ériochrome T est alors complètement détruit, libérant le noir ériochrome T avec sa couleur initiale verte. 1cc de solution titriplex III 1/10 molaire complexe 2,432mg de Magnésium. L'analyse est très précise. L'erreur commise est de l'ordre de 1/500.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - SOLUTIONS SOLIDES $p\text{MnO} - q\text{CoO}$ ($p + q = 1$).

Comme le montrent les figures (19) (20) et (21), l'anomalie de chaleur spécifique n'apparaît sous forme d'un pic bien net que si la solution solide est bien cristallisée. Il est indispensable, à cet effet, de porter la substance dans le chlorure de Potassium fondu pendant environ 24 heures. L'expérience montre qu'une durée plus longue n'affecte pas les résultats obtenus. Si, comme l'a fait J. HOLTZ (24), on utilise des solutions sous forme de poudre amorphe, la courbe qui représente la chaleur spécifique en fonction de la température, ne présente qu'un maximum très aplati. Il en résulte une très grande incertitude dans la détermination de la température d'anomalie.

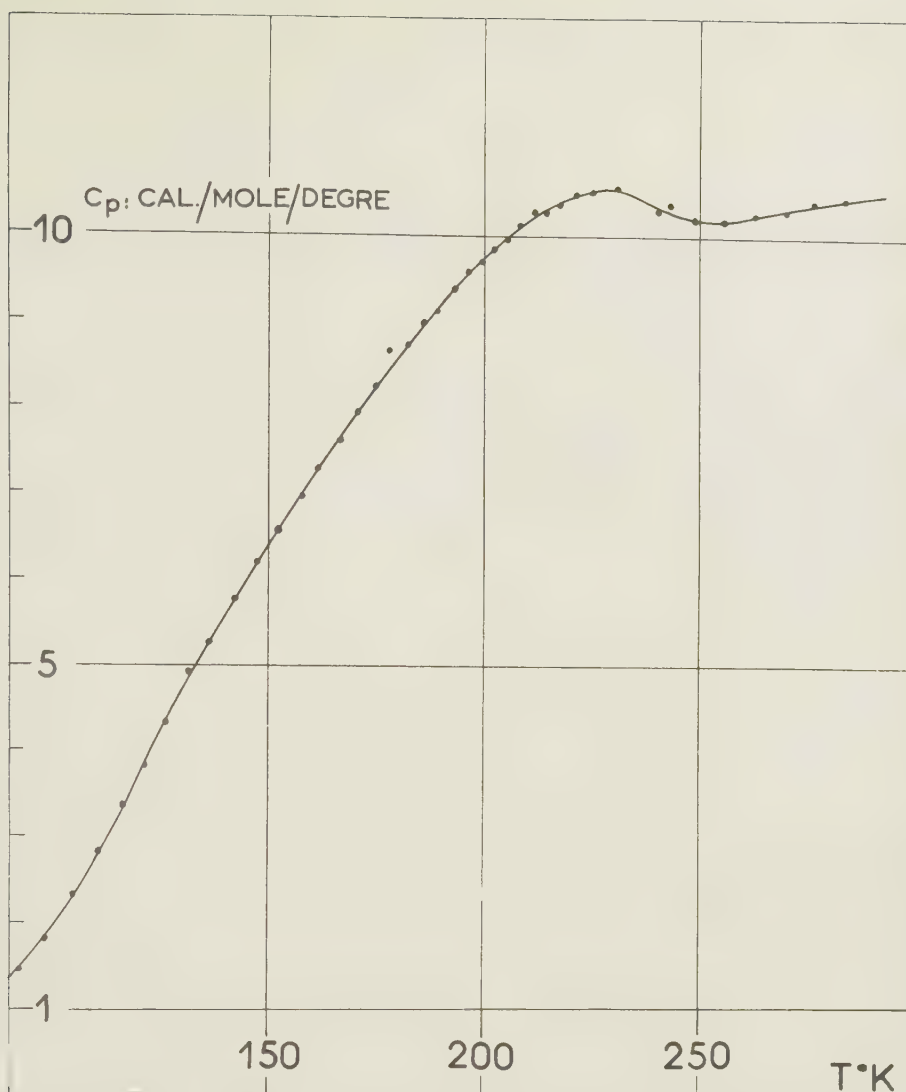


Figure 19 - Variation thermique de la chaleur spécifique de la solution solide $p\text{MnO} - q\text{CoO}$ n° VII avant maintien dans ClK

Nous avons tracé sur la figure (22) les courbes qui représentent, pour diverses concentrations, la variation de la chaleur spécifique des solutions solides $p\text{MnO} - q\text{CoO}$ en fonction de la température, de part et d'autre de leur température d'anomalie. Les courbes numérotées de I à IX correspondent respectivement aux concentrations suivantes :

I	MnO pur	
II	0,974 MnO	0,026 CoO
III	0,937 MnO	0,063 CoO
IV	0,829 MnO	0,171 CoO
V	0,669 MnO	0,331 CoO
VI	0,439 MnO	0,561 CoO
VII	0,298 MnO	0,702 CoO
VIII	0,114 MnO	0,886 CoO
IX	CoO Pur	

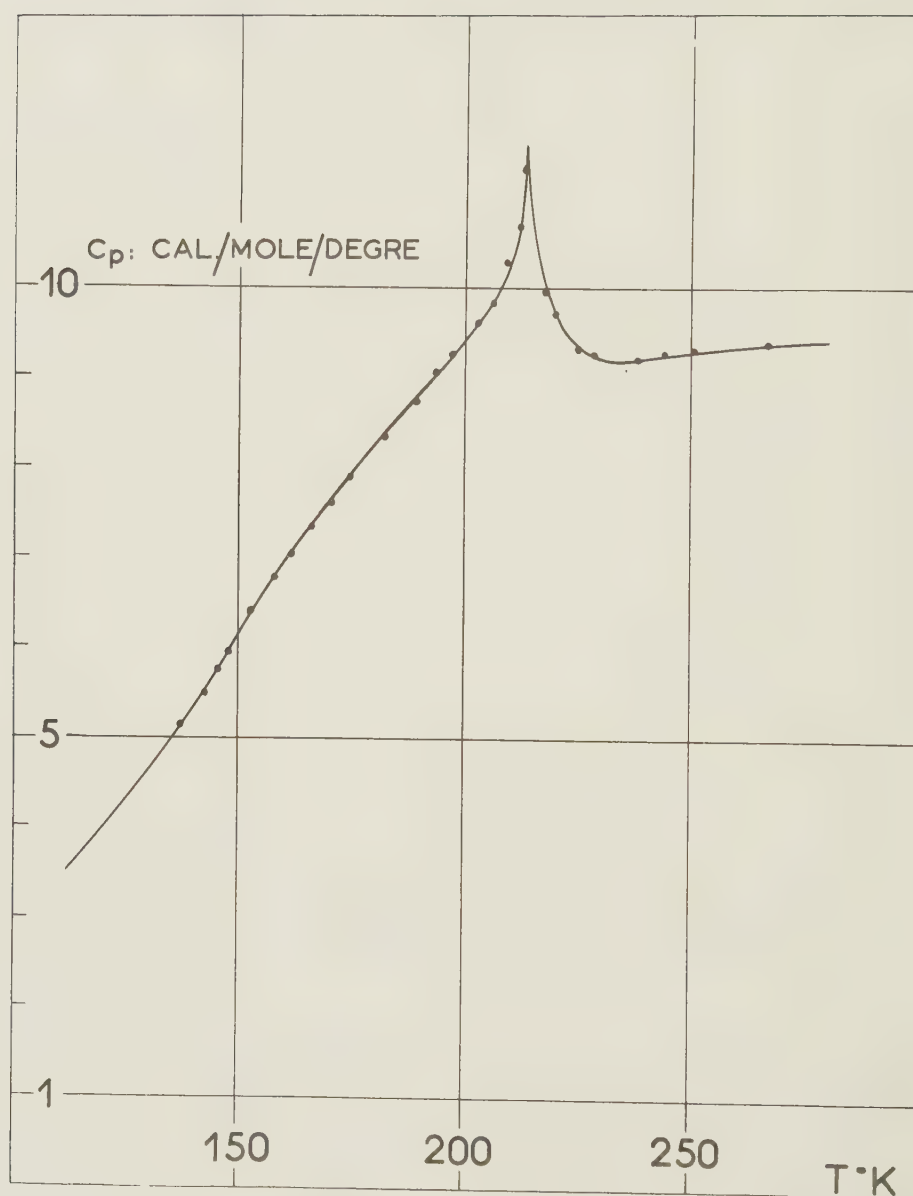


Figure 20 - Variation thermique de la chaleur spécifique de la solution solide 0,298 MnO - 0,702 CoO (n° VII) après maintien dans ClK à 790°C pendant 24 heures.

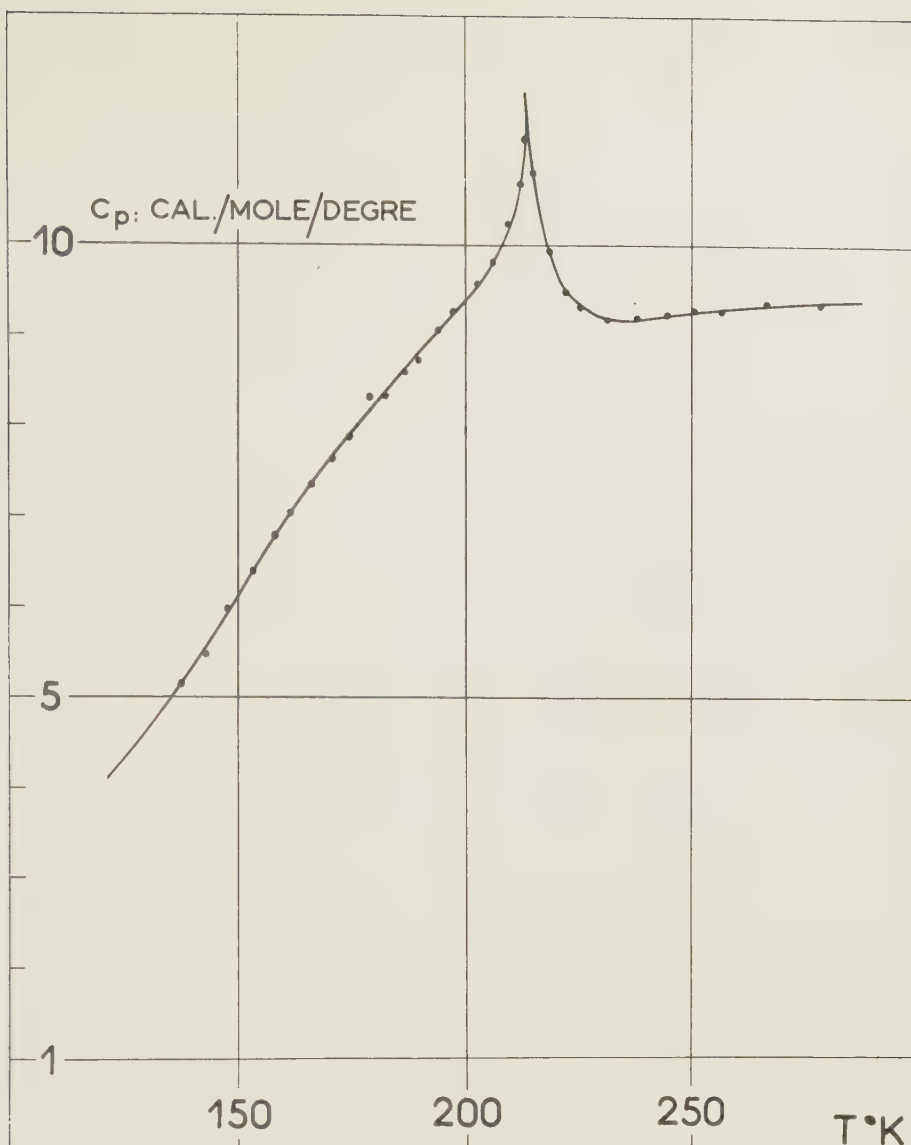


Figure 21 - Variation thermique de la chaleur spécifique de la solution solide 0,298 MnO - 0,702 CoO (n° VII) après maintien dans ClK à 850°C pendant 8 jours.

Les résultats relatifs au protoxyde de Manganèse pur concordent parfaitement avec les résultats obtenus antérieurement par S. S. TODD et K. R. BONNICKSON (25), ceux relatifs à l'oxyde cobalteux concordent assez bien avec ceux de G. ASSAYAG et H. BIZETTE (26) et quasi rigoureusement avec ceux de E. G. KING (27).

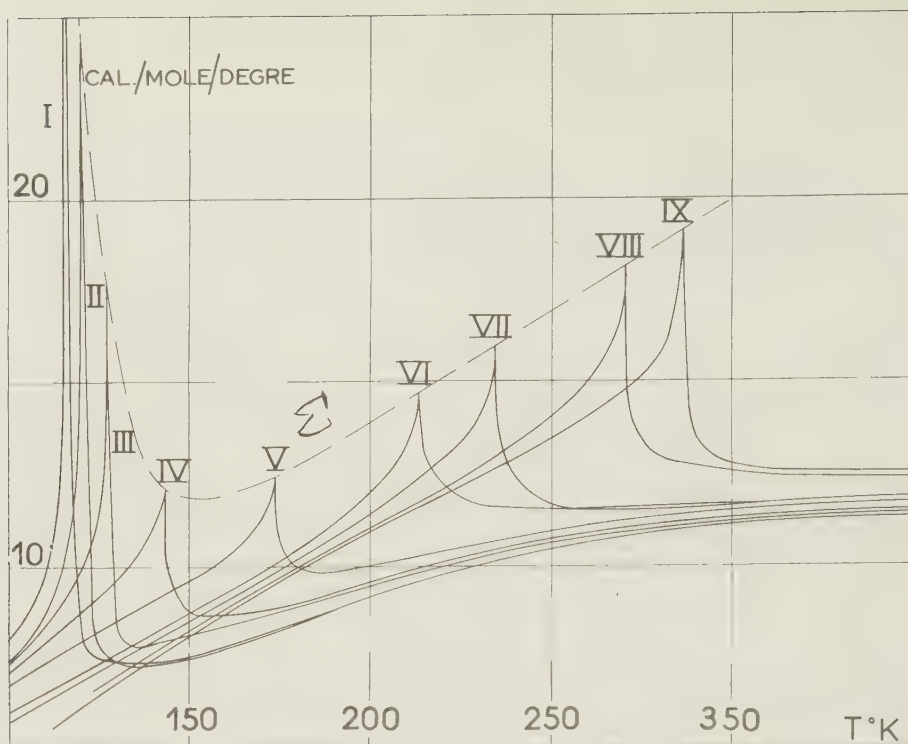


Figure 22 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides pMnO - qCoO, de diverses concentrations.

Comme BACON, STREET et TREDGOLD (12) l'avaient déjà signalé dans leur étude des propriétés magnétiques de ces solutions, la température de NEEL varie quasi linéairement avec la concentration de l'oxyde de cobalt (Fig. 23). Les valeurs données par J. HOLTZ (24) dans son travail sur l'anomalie de chaleur spécifique de ces solutions et qui s'écartent un peu de celles qui correspondent à la loi linéaire sont légèrement erronées.

Le maximum de la chaleur spécifique des différentes solutions solides se trouvent sur une courbe qui, convenablement représentée par la formule empirique :

$$C = 6,35 \left(\frac{T - 90,45}{T - 113,89} \right) + 48,84 \left(\frac{T - 135,65}{T + 340,00} \right), \quad (8)$$

passé par un minimum pour une température de 153° K correspondant à une concentration en oxyde de cobalt voisine de 22%. Ce minimum pourrait correspondre à l'absence de corrélation entre les sous-réseaux, A.B.C.D.

Il est intéressant de noter la façon dont les courbes sont disposées les unes par rapport aux autres.

Considérons les solutions à une température légèrement inférieure à la température de transition du protoxyde de Manganèse.

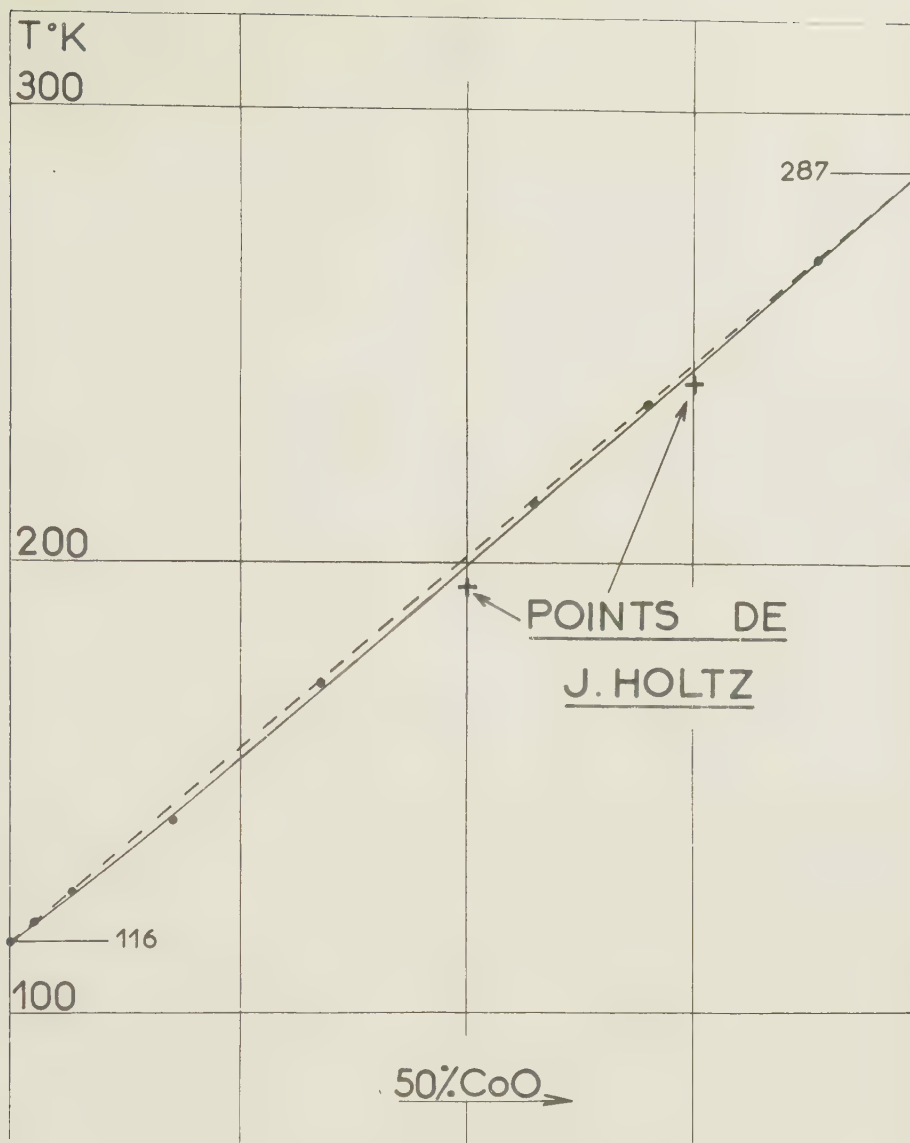


Figure 23 - Variation de la température d'anomalie de la chaleur spécifique des solutions solides $p\text{MnO} - q\text{CoO}$ en fonction des concentrations. Les points indiquent les valeurs expérimentales, la droite joignant les températures d'anomalie des corps purs est tracée en pointillé ; la courbe en trait plein représente la variation de la température d'anomalie en fonction de la concentration déduite de la loi $p\mathcal{L}(y) - q\mathcal{L}'(y) = -1/5$. Les points indiqués par une croix représentent les résultats de J. HOLTZ.

L'ordre antiferromagnétique qui existe dans ces solutions est d'autant plus stable que la teneur en oxyde de cobalt est plus élevée. Par suite les pentes des différentes courbes diminuent lorsque la concentration en oxyde de cobalt augmente à partir d'une valeur nulle jusqu'à une certaine valeur, une même élévation de température Δt provoquant une diminution de l'ordre d'autant plus importante que la teneur en oxyde de manganèse est plus élevée. Pour la même raison, les chaleurs spécifiques sont d'autant plus élevées que la teneur en oxyde de Manganèse est plus forte.

On arrive aux mêmes conclusions si l'on considère à une température légèrement inférieure à la température de Neel de l'une quelconque S de ces solutions, d'une part S et d'autre part les solutions de concentration plus élevée en oxyde de cobalt.

B - SOLUTIONS SOLIDES $q \text{ CoO} - r \text{ NiO}$ ($q + r = 1$) .

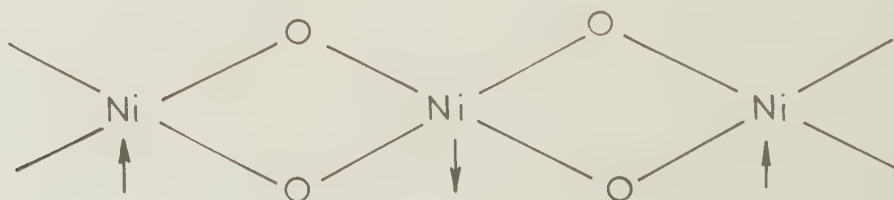
G. ASSAYAG et H. BIZETTE (26) ayant mesuré les chaleurs spécifiques de quelques solutions $q \text{ CoO} - r \text{ NiO}$ dont la concentration $\frac{r}{q+r}$ en oxyde de nickel ne dépassait pas 0,4, il nous a semblé utile de reprendre cette étude en faisant varier le rapport $\frac{r}{q+r}$ de 0 à 1.

Comme E. G. KING et A. U. CHRISTENSEN (28) l'avaient déjà signalé, l'oxyde de nickel pur présente deux transformations du second ordre à des températures (561°K et 521°K) légèrement différentes de celles indiquées par les auteurs américains (565°K et 525°K).

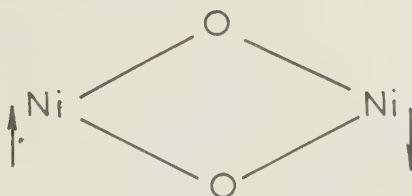
L'anomalie de la chaleur spécifique observée à 561° K, a une amplitude beaucoup plus faible que celle qui se produit à 521° K. Les solutions solides très riches en oxyde de nickel présentent également deux transformations, mais celle qui se produit à la température la plus élevée disparaît lorsque le rapport $\frac{q}{q+r}$ devient grossièrement supérieur à 0,1. Notons qu'en corrélation avec ces faits, l'oxyde de nickel pur subit un changement de structure cristalline lorsque la température s'abaisse (cubique à faces centrées aux températures élevées, il est légèrement rhomboédrique aux basses températures) et que ce changement ne se produit pas dans le cas des solutions solides d'oxyde de cobalt et d'oxyde de nickel renfermant plus de 10 % d'oxyde de Cobalt.(1)

Si l'on suppose que la transformation qui se fait à température élevée correspond à l'établissement d'un certain ordre dans le cristal, cet ordre doit être compatible d'une part avec la modification de structure du réseau et d'autre part avec l'ordre antiferromagnétique qui apparaît lors de la seconde transformation.

L'étude des propriétés thermomagnétiques de l'oxyde de nickel pur, faite par PERAKIS WUCHER, PARRAVANO et SERRES (29) montre que la susceptibilité magnétique de ce composé passe par un maximum très aplati entre 750° K et 600° K (fig. 24). Il semble que ce comportement magnétique soit imputable à la nature des liaisons qu'échangent entre eux les atomes de nickel et d'oxygène dont le caractère covalent deviendrait de plus en plus accusé au fur et à mesure que la température décroît. On sait que les propriétés chimiques conduisent à attribuer à ces liaisons un caractère covalent assez prononcé : à l'état cristallisé NiO n'est que difficilement attaqué, même à l'ébullition, par les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique. On peut envisager la formation dans le cristal de chaînes infinies :



dans lesquelles il est loisible de considérer des molécules doubles :



(De telles chaines existent dans l'oxyde de Palladium où les liaisons entre les atomes d'oxygène et de palladium ont un caractère covalent très accusé.) Au fur et à mesure de leur formation, ces chaines s'ordonnent. Dans un petit domaine, toutes les chaines appartenant aux plans (100) sont parallèles à l'une ou l'autre des directions (110) ou ($\bar{1}$ 10).

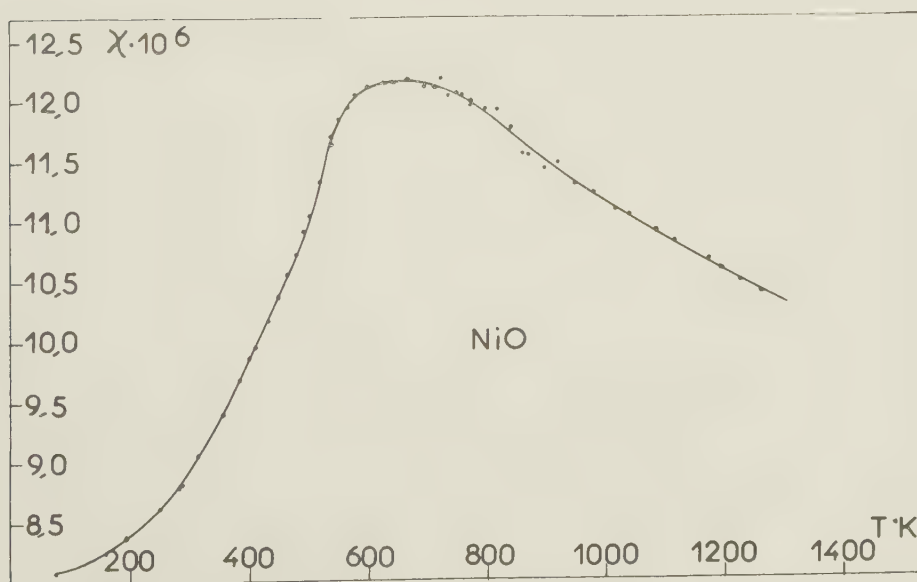
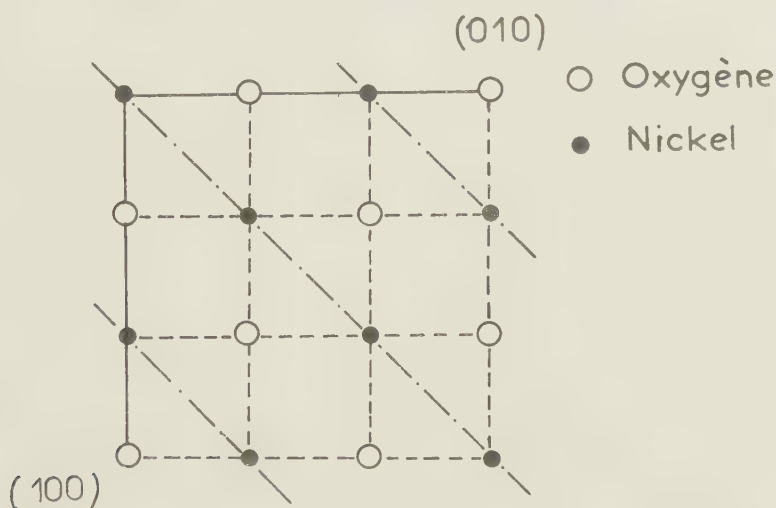


Figure 24 - Etude thermomagnétique de l'oxyde de Nickel effectuée par M. M. PERAKIS, WUCHER, PARRAVANO et Melle SERRES.

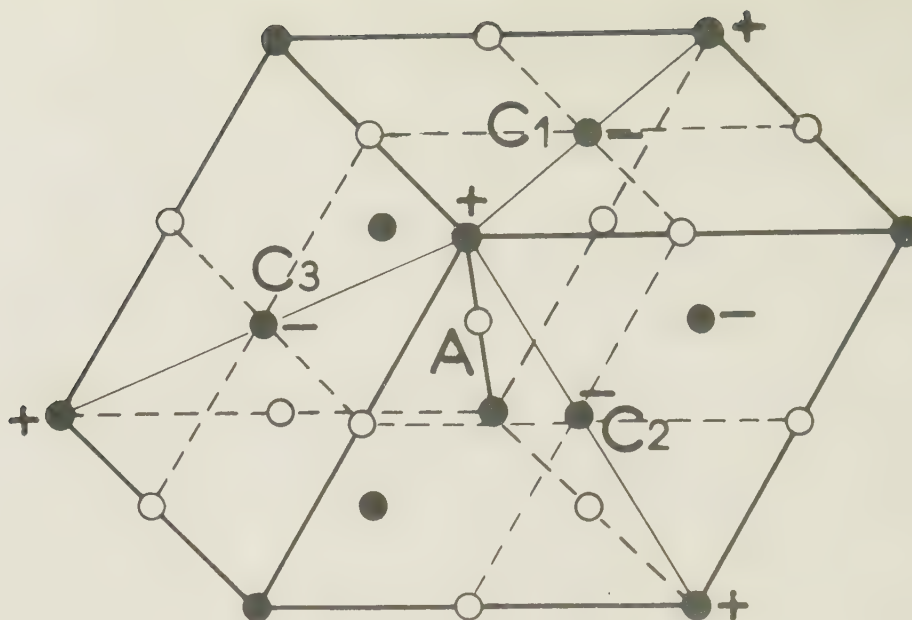


Figure 25 - Formation de chaines covalentes dans NiO au-dessous de 561°K.

Comme le cristal finit par prendre la structure rhomboédrique (vraisemblablement à la température de 561° K), on doit pouvoir envisager la formation de telles chaines dans chacun des plans (100) (010) (001). Ces chaines forment entre elles un angle α de 60° ; en les faisant passer par un atome de nickel du réseau, elles définissent les arêtes C_1 , C_2 , C_3 , d'un rhomboèdre dont l'axe A est dirigé suivant l'un des axes ternaires du réseau cubique primitif (Fig. 25). Quand la température s'abaisse, α s'accroît légèrement et le réseau initialement cubique se transforme en un réseau rhomboédrique pour lequel $\alpha = 60^\circ 12'$ à la température de 90° K.

La structure magnétique qui s'établit au-dessous du point de NEEL (521° K) est représentée sur la figure (26).

Comme dans le cas des solutions $p \text{ MnO} - q \text{ CoO}$, la température de Néel des solutions $q \text{ CoO} - r \text{ NiO}$ varie quasi linéairement avec la concentration moléculaire (fig. 27). De même les maxima de la chaleur spécifique des différentes solutions définissent une courbe, convenablement représentée par la formule empirique :

$$C = 10,98 \frac{T - 118,10}{T - 190,91} - 1,25 \frac{T - 447,50}{T - 542,72} \quad , \quad (9)$$

qui passe par un minimum pour une température de l'ordre de 455° K, correspondant à une concentration en oxyde de nickel voisine de 27%.

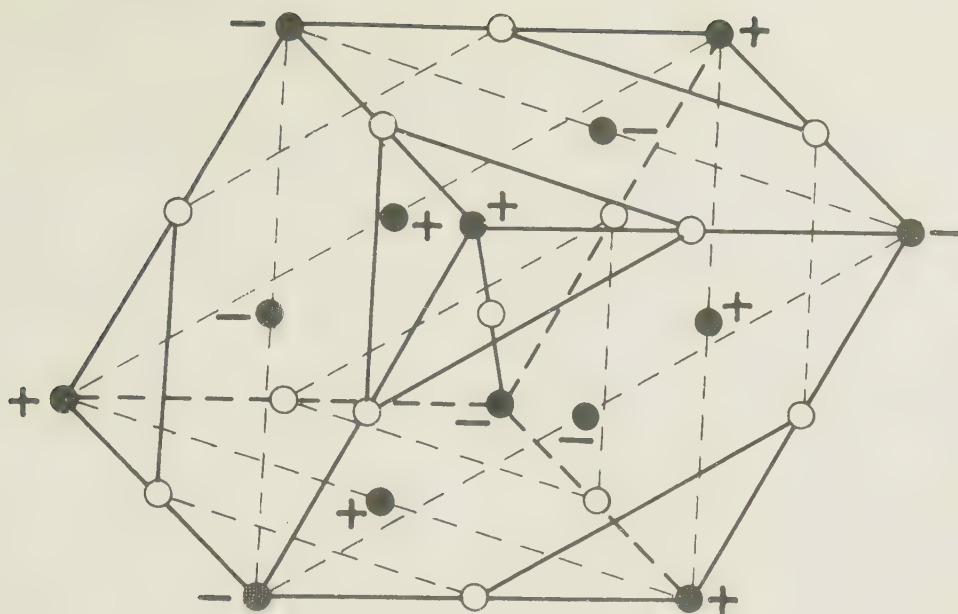


Figure 26 - Structure magnétique de NiO en dessous de 521°K.

Les courbes de la figure (28) numérotées de I à VIII correspondant à des concentrations respectivement égales à :

I	CoO pur	
II	0,912 CoO	0,088 NiO
III	0,745 CoO	0,255 NiO
IV	0,627 CoO	0,373 NiO
V	0,340 CoO	0,660 NiO
VI	0,141 CoO	0,859 NiO
VII	0,092 CoO	0,908 NiO
VIII	NiO pur	

H. BIZETTE et B. TSAI (30) ont étudié la variation thermique de la susceptibilité magnétique d'une solution solide 0,9 CoO - 0,1 NiO et A. SERRES (31) a effectué la même étude pour six autres concentrations.

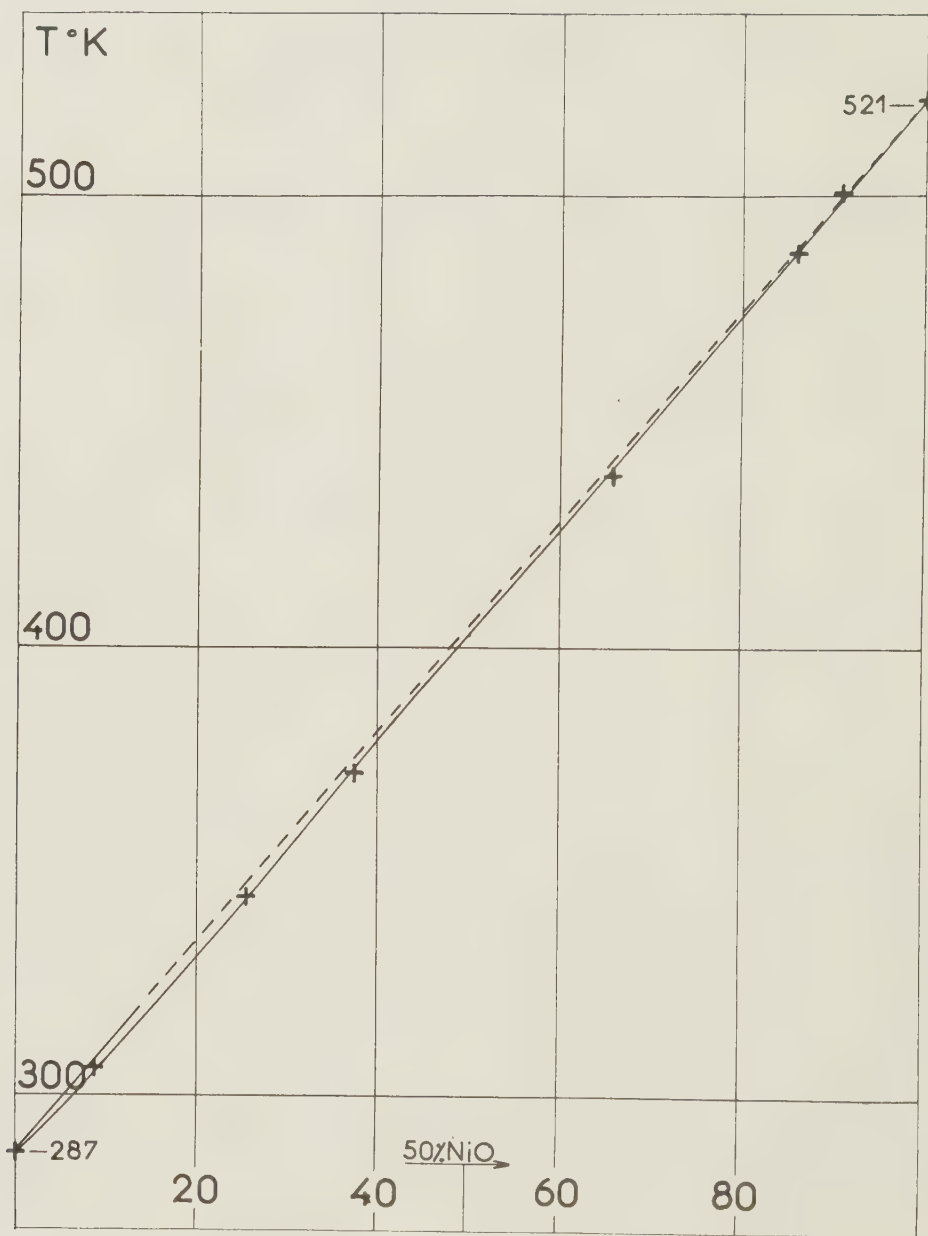


Figure 27 - Variation de la température d'anomalie de la chaleur spécifique des solutions $q\text{CoO} - r\text{NiO}$ en fonction de la concentration. Les croix indiquent les résultats expérimentaux, la droite joignant les températures d'anomalie des corps purs est tracée en pointillé. La courbe en trait plein représente la variation de la température d'anomalie en fonction de la concentration d'après la loi :

$$q\mathcal{L}(y_N) + r\mathcal{L}'(y'_N) = -1/5$$

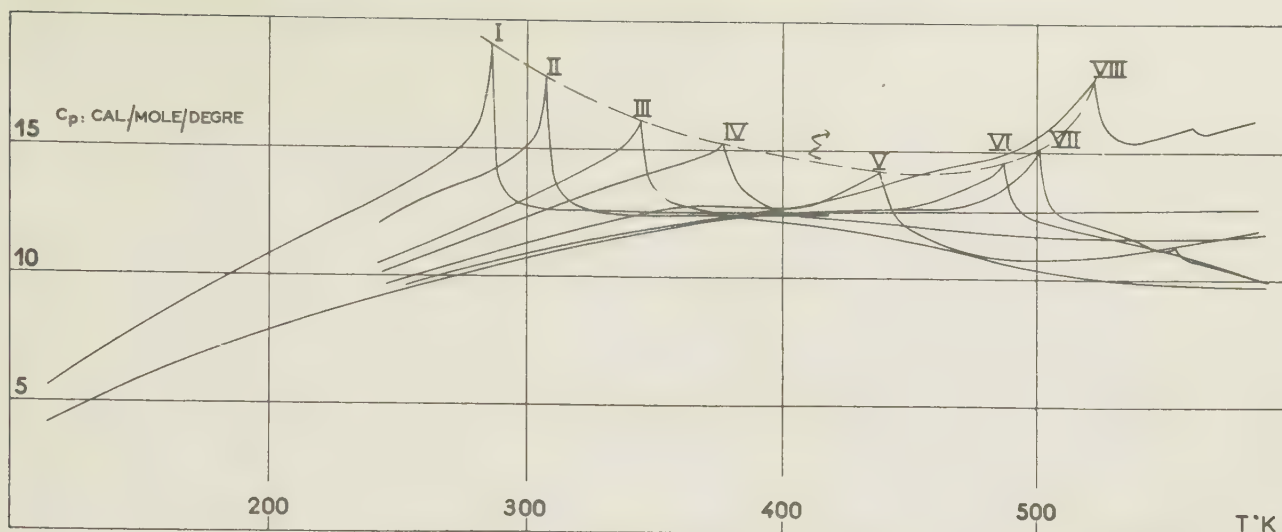


Figure 28 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions $q\text{CoO} - r\text{NiO}$ - de diverses concentrations.

C - SOLUTIONS SOLIDES $p\text{MnO} - r\text{NiO}$.

La courbe Σ , lieu des maxima de la chaleur spécifique a pour équation empirique :

$$C = \frac{93,61}{T - 114,64} + 27 \left(\frac{T - 44,99}{T + 207,02} \right) \quad (10)$$

et présente un minimum pour une température proche de 150°K correspondant à une concentration en oxyde de nickel d'environ 12%.

Les courbes de la figure (29) numérotées de I à VII ont respectivement pour concentration :

I	MnO	pur	
II	0,975 MnO		0,025 NiO
III	0,879 MnO		0,121 NiO
IV	0,821 MnO		0,179 NiO
V	0,622 MnO		0,378 NiO
VI	0,311 MnO		0,689 NiO
VII	NiO	pur.	

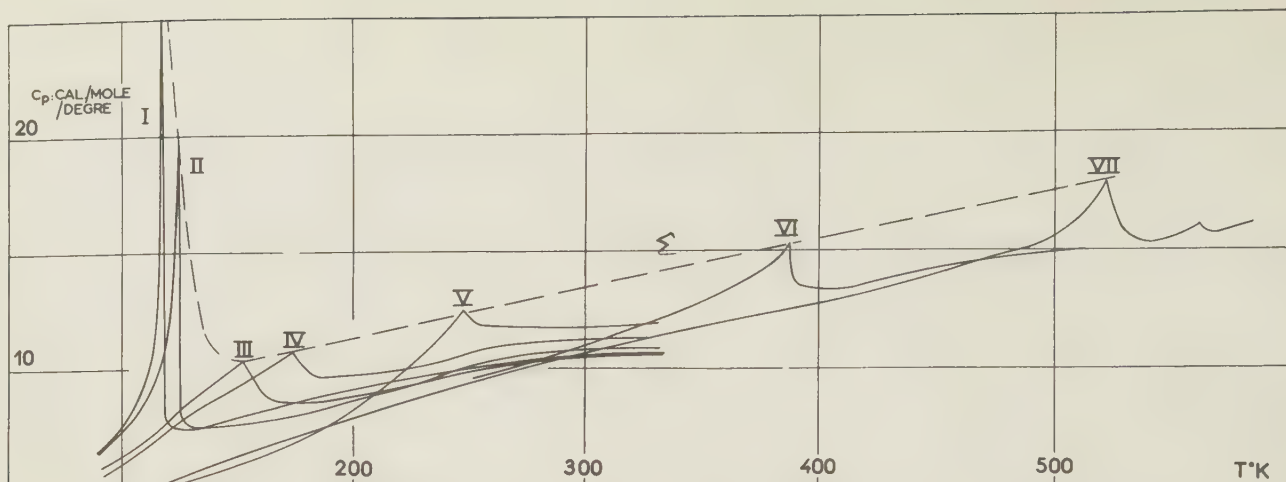


Figure 29 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides pMnO - rNiO des diverses concentrations.

La température de NEEL des solutions solides s'écarte sensiblement de la loi linéaire ainsi que le montre la figure (30). Les points expérimentaux se placent sensiblement sur la courbe d'équation :

$$p\mathcal{L}_N + r\mathcal{L}_N'' = -\frac{I}{5} \quad (11)$$

où $\mathcal{L}_N = \coth y_N - \frac{I}{y_N}$ avec $y_N = \frac{2 J S (S+I)}{k T_N}$

$$S_{Mn^{++}} = \frac{5}{2} \quad J = -5,623 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

et $\mathcal{L}_N'' = \coth y_N'' - \frac{I}{y_N''}$ avec $y_N'' = \frac{2 J'' S'' (S''+I)}{k T_N}$

$$S''_{Ni^{++}} = 1 \quad J'' = -110,541 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

Dans le cas des solutions solides p MnO - q CoO et q CoO - r NiO, les courbes d'équations :

$$p\mathcal{L}_N + q\mathcal{L}_N' = -\frac{I}{5} \quad (12) \quad q\mathcal{L}_N' + r\mathcal{L}_N'' = -\frac{I}{5} \quad (13)$$

ou $\mathcal{L}_N' = \coth y_N' - \frac{I}{y_N'}$ avec $y_N' = \frac{2 J' S' (S+I)}{k T_N}$

$$S'_{Co^{++}} = \frac{3}{2} \quad J' = -32,477 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

se confondent sensiblement avec des droites.

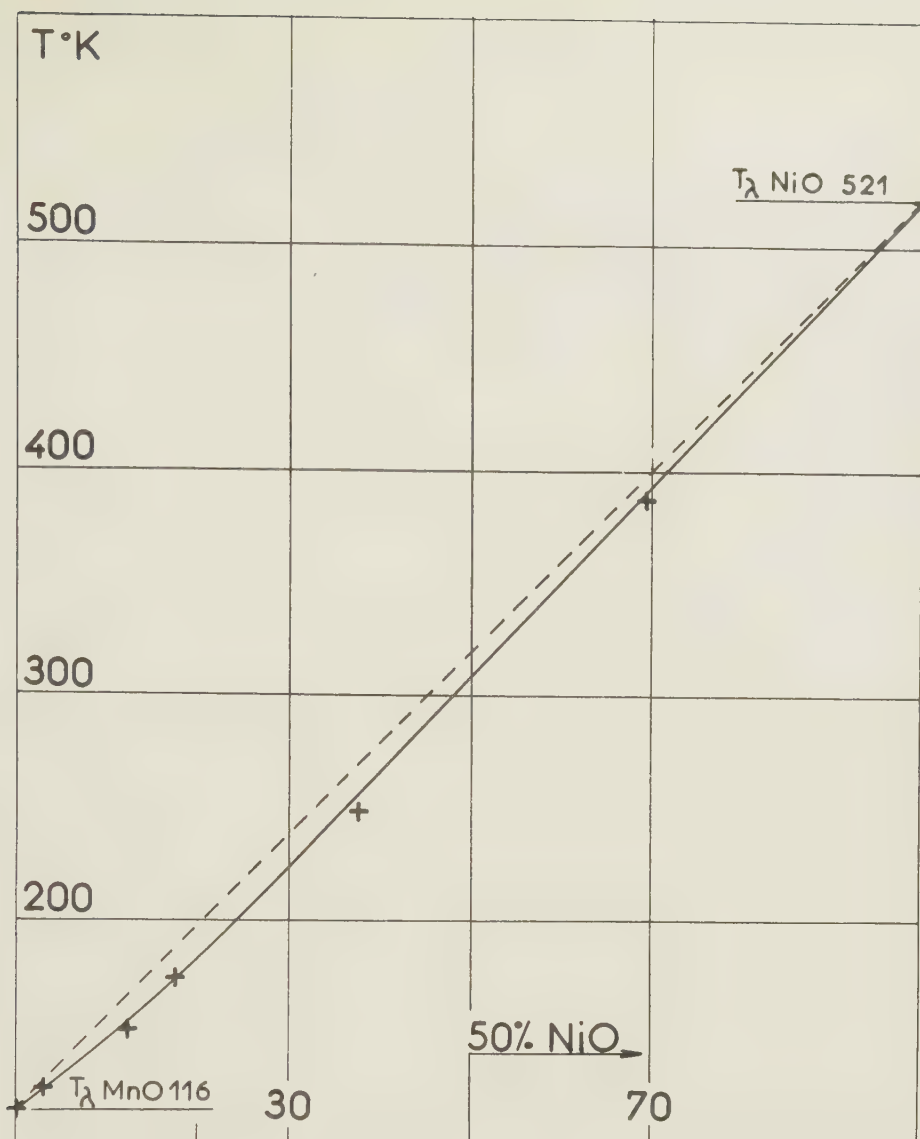


Figure 30 - Variation de la température d'anomalie des solutions solides $p\text{MnO} - r\text{NiO}$, en fonction des concentrations.

Toutefois les points expérimentaux des figures (23) et (27) se placent plus exactement sur ces courbes que sur les droites qui joignent les points de NEEL des produits purs.

D - SOLUTIONS TRIPLES $p \text{ MnO} - q \text{ CoO} - r \text{ NiO}$ ($p + q + r = 1$)

Elles sont antiferromagnétiques. Leurs points de NEEL satisfont sensiblement à la relation :

$$p \mathcal{L}_N + q \mathcal{L}'_N + r \mathcal{L}''_N = -\frac{1}{5} \quad (14)$$

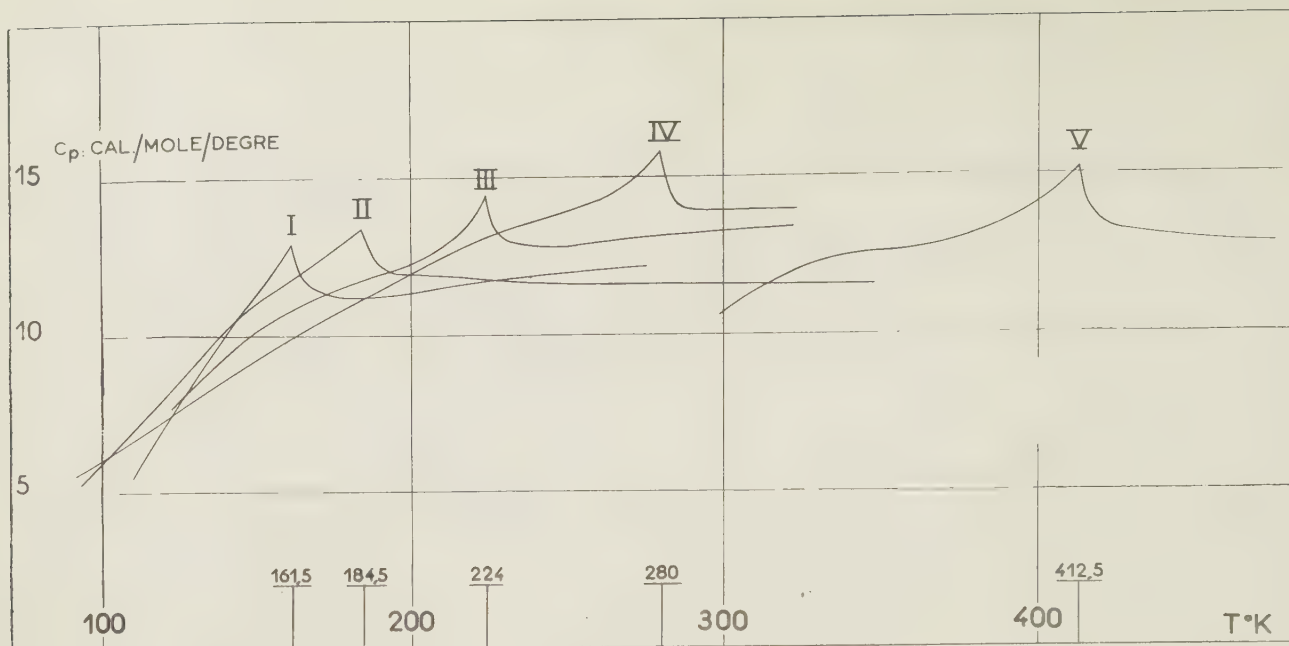


Figure 31 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides pMnO - qCoO - rNiO de diverses concentrations.

Les courbes de la figure (31) numérotées de I à V correspondent aux concentrations suivantes :

I	0,8086 MnO	0,0986 CoO	0,0928 NiO
II	0,744 MnO	0,119 CoO	0,137 NiO
III	0,566 MnO	0,255 ₅ CoO	0,178 ₅ NiO
IV	0,376 MnO	0,355 CoO	0,289 NiO
V	0,158 MnO	0,177 CoO	0,665 NiO

Le tableau ci-dessous donne pour chacune de ces solutions la température de NEEL, T_I mesurée expérimentalement, celle, T_2 , déduite de la relation (12), et celle, T_3 , que l'on déduirait de la relation linéaire :

$$T_3 = p T_{MnO} + q T_{CoO} + r T_{NiO} \quad (13)$$

Solutions -

T_I

T_2

T_3

I	161°, 5 K	162°, 5 K	171°, 5 K
II	184°, 5	183°	187°, 5
III	224°	223°	229°
IV	280°	282°	290°, 5
V	412°, 5	412°	415°, 5

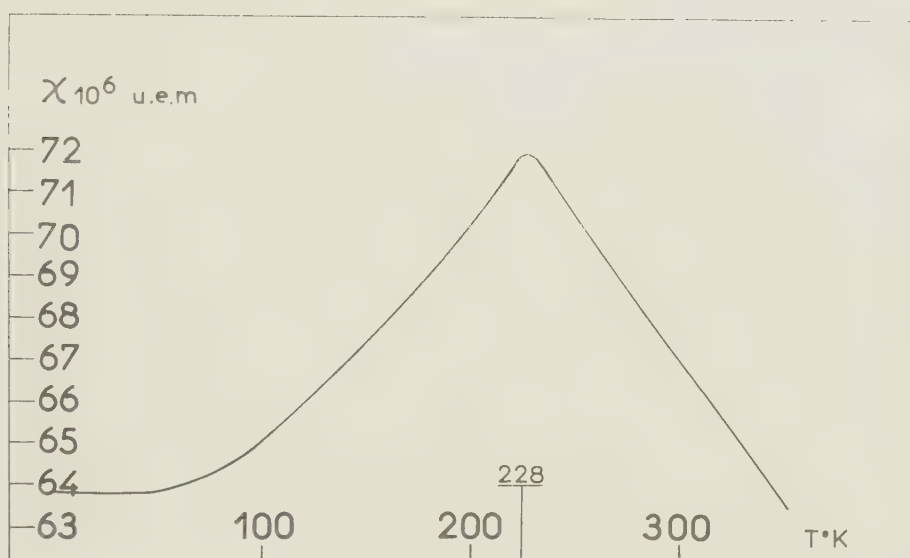


Figure 32 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique de la solution solide $p\text{MnO} - q\text{CoO} - r\text{NiO}$ n° III (0,566 MnO - 0,255₅ pCoO - 0,178₅ NiO).

La courbe qui représente les valeurs de la susceptibilité magnétique des solutions en fonction de la température passe par un maximum à une température légèrement supérieure à celle de l'anomalie de la chaleur spécifique. La figure (32) représente les résultats obtenus par B. TSAI, sur la solution N° III.

E - SOLUTIONS p MnO - q FeO.

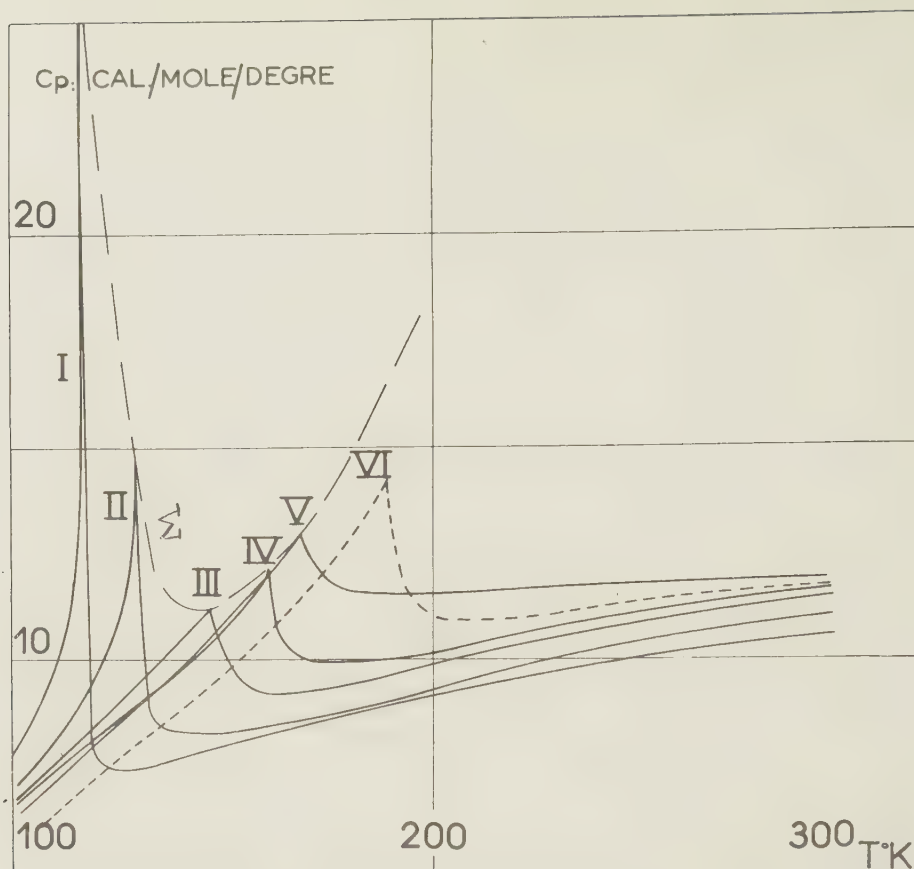


Figure 33 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides pMnO - qFeO de diverses concentrations.

L'étude du système est compliquée par le fait que l'on ne peut obtenir de l'oxyde ferreux stoechiométrique. Nous avons tracé sur la figure (33) les courbes qui représentent les variations thermiques de l'oxyde manganéux pur et de quelques solutions solides. Ces courbes numérotées de I à V correspondent aux concentrations suivantes :

I	MnO pur	
II	0,750 MnO	0,250 FeO
III	0,500 MnO	0,500 FeO
IV	0,290 MnO	0,710 FeO
V	0,112 MnO	0,888 FeO

Nous avons également tracé la courbe qui représente d'après TODD et BONNICKSON (25) la variation thermique de la chaleur spécifique de la wüstite. Cette courbe s'écarte nettement du faisceau de courbes précédent. Ceci doit être attribué au fait qu'il existe des lacunes dans la wüstite ; une masse de la substance contenant N ions O^{++} renferme N - 3 x ions Fe^{++} et 2x ions Fe^{+++} (x de l'ordre de 0,05).

En faisant abstraction des résultats relatifs à la wüstite, on constate, d'une part, que sur la figure (33) les maxima de la chaleur spécifique se placent sur une courbe présentant un minimum, et d'autre part que la température de NEEL des solutions est une fonction quasi-linéaire de la concentration $\frac{q}{p+q}$ en oxyde ferreux (fig. 34).

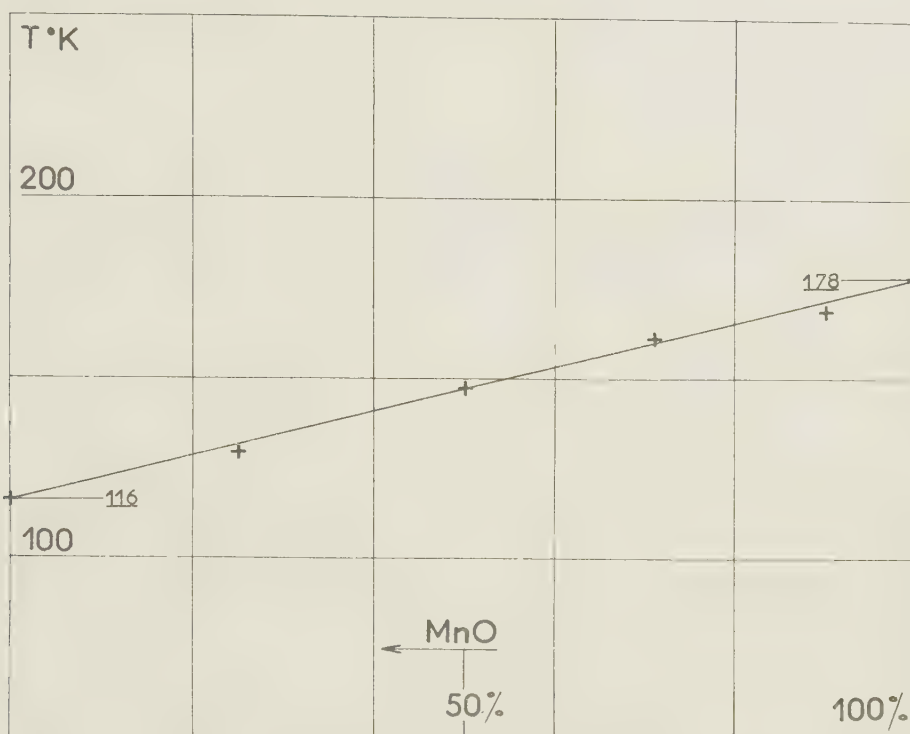


Figure 34 - Variation de la température d'anomalie de la chaleur spécifique des solutions solides pMnO - qFeO, en fonction de la concentration.

En prolongeant la droite $T_N = f\left(\frac{q}{p+q}\right)$ jusqu'au point d'abscisse I, on obtient, pour la température de Néel de l'oxyde stoéchiométrique FeO, une valeur égale à 178°K, nettement inférieure à celle trouvée pour la wüstite (183°, 6 K) par les auteurs américains. Ce résultat inattendu est peut-être dû au fait que la disposition des atomes de Fe au voisinage d'un défaut est, d'après Roth (32), semblable à celle que l'on trouve dans la magnétite.

F - SOLUTIONS SOLIDES p CoO - q MgO.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les solutions solides p CoO - q MgO, pour les raisons suivantes : comme différents auteurs (33) (34) (14) l'ont indiqué, il est bien évident qu'une telle solution ne peut devenir antiferromagnétique que si sa concentration en ions Co^{++} est suffisante. Imaginons que nous décomposions, par la pensée, le réseau cubique à faces centrées formé par les cations, Co^{++} et Mg^{++} en quatre réseaux cubiques simples. A l'intérieur de l'un de ces sous-réseaux, un ion cobalteux se trouve entouré de 6 ions O^{--} situés aux sommets d'un octaèdre régulier. Admettons pour simplifier que les interactions de super-échange (par l'intermédiaire des

anions O^{--}) ne peuvent se produire qu'entre cet atome et ses six plus proches voisins. Si p est beaucoup plus petit que 1, la plupart des ions cobalteux seront entourés d'ions Mg^{++} et par suite aucun ordre à longue distance ne pourra s'établir. On est ainsi amené à penser qu'il existe une certaine concentration critique p_0 , telle que pour p plus petit que p_0 , la solution ne présente pas de point de transition. Pour $p > p_0$, la solution devient antiferromagnétique à une température T_N qui diminue lorsque p décroît ; pour $p = p_0$, l'antiferromagnétisme disparaît.

D'autres auteurs sont même allés plus loin et J. C. GORTER (35) se demande même si on peut concevoir l'apparition d'un ordre antiferromagnétique au-dessous d'une certaine température pour une telle solution solide.

Notons qu'en désaccord avec ce qui précède, l'approximation du champ moléculaire, qui revient à supposer que les interactions sont indépendantes de la distance et s'étendent à des distances infinies, conduirait à la relation :

$$T_N(p) = p T_N(1) \quad (16)$$

Le fait que le terme correctif θ de la loi de CURIE-WEISS, qui donne la valeur de la susceptibilité en fonction de la température, suit, pour les solutions solides $p \text{ CoO} - q \text{ MgO}$, la loi $\theta(p) = p \theta(1)$ a amené certains auteurs (36) à penser que la température de NEEL suivait la même loi, mais, comme nous le verrons par la suite, SMART (14) en généralisant un calcul de BROWN et LUTTINGER (37) a montré que $T_N(p)$ était différent de $\theta(p)$.

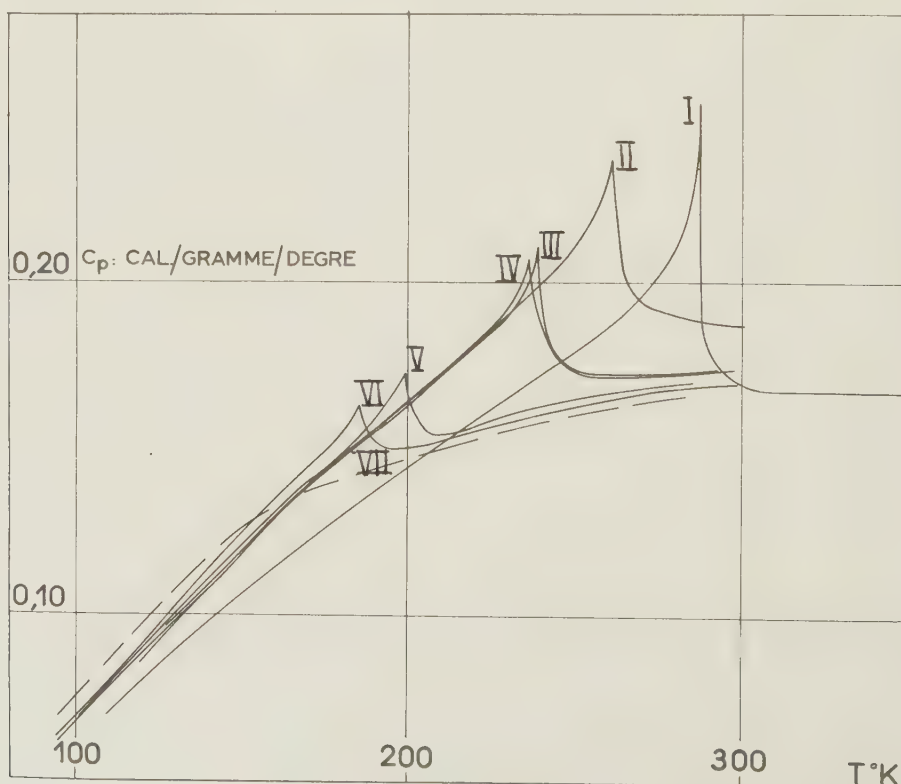


Figure 35 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides $p\text{CoO} - q\text{MgO}$ de diverses concentrations, la chaleur spécifique est exprimée en calories par gramme et par degré.

Nous avons donc été amenés à déterminer la variation thermique de la chaleur spécifique de quelques solutions solides p CoO - q MgO en vue de montrer que les courbes correspondantes présentent des "pics" très nets à des températures $T_N(p)$ qui décroissent plus rapidement que ne l'indique la relation $T_N(p) = p T_N(I)$.

Les courbes de la figure (35) numérotées de I à VII représentent la variation thermique de la chaleur spécifique rapportée à 1 gramme de solution. Elles correspondent respectivement aux compositions suivantes :

I	CoO pur	
II	0,088 MgO	0,912 CoO
III	0,155 MgO	0,845 CoO
IV	0,167 MgO	0,833 CoO
V	0,247 MgO	0,753 CoO
VI	0,302 MgO	0,698 CoO
VII	0,380 MgO	0,620 CoO

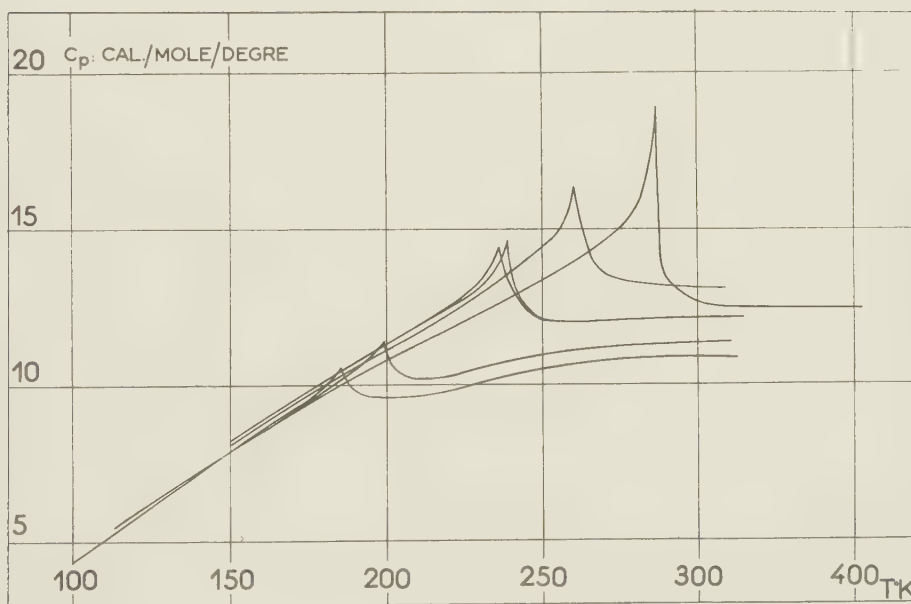


Figure 36 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions p CoO - q MgO. Les chaleurs spécifiques sont rapportées à une masse de solutions renfermant N atomes d'oxygène.

Sur la figure (36) les chaleurs ont été rapportées à une masse moléculaire fictive de solution solide renfermant N atomes d'oxygène. Sur la figure (37) les chaleurs spécifiques correspondent à une masse de substance, variable d'une solution à l'autre, renfermant N atomes de cobalt.

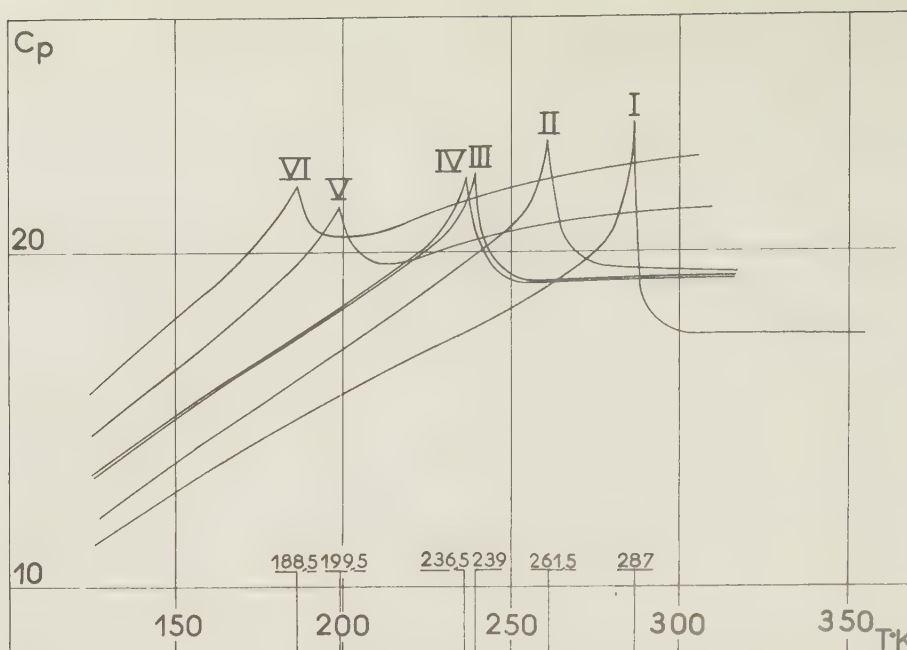


Figure 37 - Variation thermique de la chaleur spécifique des solutions solides $p\text{CoO} - q\text{MgO}$. Les chaleurs spécifiques ont été rapportées à une quantité de solution contenant 1 molécule gramme d'oxyde de cobalt.

Comme on pouvait le prévoir à priori l'anomalie de la chaleur spécifique diminue rapidement quand la dilution des ions cobalteux augmente, puisqu'il en est de même du caractère coopératif du phénomène.

Nous avons tracé sur la figure (38) en pointillé, la droite qui représente la relation :

$$T_N(p) = p T_N(I)$$

et en traits pleins la courbe d'équation :

$$\mathcal{L}(y_N) = \coth y_N - \frac{I}{y_N} = -\frac{I}{5p} \quad (17)$$

$$\text{avec } y_N = \frac{2 J S (S + I)}{k T_N}$$

$$S = \frac{3}{2} \quad \text{et } J = -32,477 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

Cette relation se déduit immédiatement du travail de SMART, si l'on suppose qu'il n'existe aucune corrélation entre les quatre sous-réseaux cubiques simples en lesquels on peut décomposer le réseau primitif des cations.

Les points expérimentaux indiqués par des croix se placent nettement au-dessus de la droite $T_N(p) = p T_N(I)$ et s'écartent légèrement de la courbe $\mathcal{L}(y_N) = -\frac{I}{5p}$ lorsque la dilution des ions cobalteux augmente.

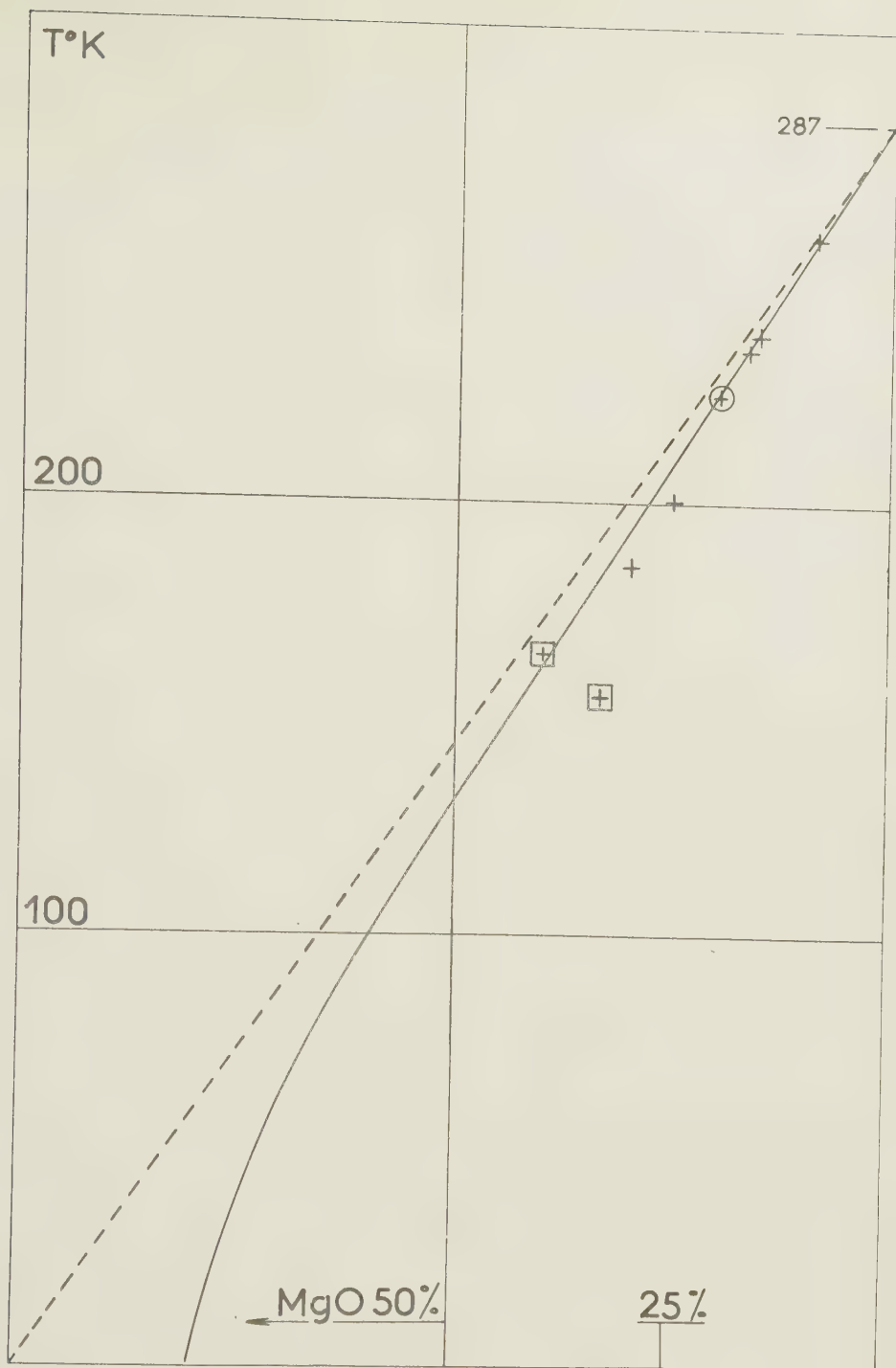


Figure 38 - Variation de la température d'anomalie de la chaleur spécifique des solutions solides $pCoO - qMgO$ en fonction des concentrations.

Les propriétés magnétiques de quelques solutions solides ont été déterminées par H. BIZETTE (38) d'une part N. PERAKIS et A. SERRES (36) d'autre part. Le point de Néel de la solution 0,800 $CoO - 0,200 MgO$, étudiée par H. BIZETTE, indiqué par une croix entourée d'un cercle sur la figure (38), se place exactement sur la courbe $\mathcal{L}(y_N) = -\frac{I}{5p}$. Les températures de Néel relatives aux solutions 0,600 $CoO - 0,400 MgO$ et 0,666 $CoO - 0,333 MgO$ obtenues par N. PERAKIS ET A. SERRES (36) ne peuvent être prises en considération, car les valeurs données par ces auteurs, indiquées par une croix placée à l'intérieur d'un carré, ne concordent manifestement pas.

V - INTERPRETATION THEORIQUE

Si, en première approximation, nous ne tenons compte que des interactions indirectes qui s'exercent entre deux cations magnétiques colinéaires avec un ion O^{--} , le réseau d'un oxyde pur ou d'une solution solide peut, comme nous l'avons déjà indiqué, être décomposé en quatre sous-réseaux antiferromagnétiques. Chacun de ces sous-réseaux (tels que A) peut alors être étudié indépendamment des autres par la méthode de BETHE - PEIERLS - WEISS (39). Le calcul a déjà été effectué dans le cas d'un corps pur, par BROWN et LUTTINGER (37) et généralisé au cas d'une solution solide telle que $pCoO-qMgO$ ($p+q=1$) par J. S. SMART (14), en remplaçant les opérateurs de spin de la mécanique quantique par des vecteurs de longueur fixe pouvant s'orienter dans des directions quelconques ; nous l'avons étendu au cas des solutions à trois constituants $pMnO-qCoO-rNiO$, ($p+q+r=1$) en supposant que les moments orbitaux des ions Co^{++} et Ni^{++} sont totalement bloqués par le champ cristallin.

Nous supposons que les ions P (Mn^{++}), Q (Co^{++}), R (Ni^{++}) se trouvent distribués au hasard sur les différents sites du réseau A, de telle sorte que la probabilité de trouver un ion P sur un site quelconque est égal à p. Nous désignerons par z le nombre de cations entourant un cation donné et séparés de celui-ci par un ion O^{--} ; dans le cas présent z est égal à 6.

Dans la méthode B-P-W on introduit de façon rigoureuse les interactions entre l'atome central du "nuage" et ses z voisins de la périphérie et l'on tient compte des interactions entre les atomes de la périphérie du "nuage" et les autres atomes du cristal en introduisant des champs fictifs H_e , H'_e , H''_e agissant respectivement sur les ions P, Q, R. Nous avons vu, dans l'introduction, que l'interaction qui s'exerce entre l'atome central de spin $\vec{S}_c$ et un atome de l'entourage de spin $\vec{S}_e$ est de la forme :

$$V_{c,e} = -2J \vec{S}_c \cdot \vec{S}_e \quad (1)$$

où $\vec{S}_c$ et $\vec{S}_e$ sont considérés comme des vecteurs classiques d'amplitude respective $\sqrt{S_c(S_c+1)}$ et $\sqrt{S_e(S_e+1)}$.

Les champs H_e , H'_e , H''_e sont déterminés par des conditions de compatibilité. Si $\bar{\mu}_c$, $\bar{\mu}'_c$, $\bar{\mu}''_c$ désignent respectivement les moments magnétiques moyens des ions P, Q, R lorsque ceux-ci occupent les centres des "nuages" et $\bar{\mu}_e$, $\bar{\mu}'_e$, $\bar{\mu}''_e$ les moments magnétiques moyens de ces mêmes atomes lorsqu'ils sont situés sur la périphérie, on doit écrire qu'aux températures inférieures à T_N :

lorsque le champ extérieur H_o est nul :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_e &= -\bar{\mu}_c \\ \bar{\mu}'_e &= -\bar{\mu}'_c \\ \bar{\mu}''_e &= -\bar{\mu}''_c \end{aligned} \quad (18)$$

On peut alors calculer la fonction de répartition Z du cristal et en déduire les propriétés magnétiques et thermodynamiques de la solution solide.

Dans le cas d'un oxyde pur, tous les "nuages" étant équivalents, il n'est besoin que d'en considérer un seul. Au contraire dans le cas d'une solution solide il existe différents types de "nuages", de telle sorte que l'on doit introduire dans le calcul de chacun d'eux son propre poids statistique.

Posons :

$$\begin{aligned} \lambda_o &= \frac{g \beta H_o}{kT}, \\ \lambda_e &= \frac{g \beta H_e}{kT}, \\ \lambda'_e &= \frac{g \beta H'_e}{kT}, \\ \lambda''_e &= \frac{g \beta H''_e}{kT}, \end{aligned}$$

où β représente le magnéton de BOHR, g le facteur de LANDE, k la constante de BOLTZMANN et T la température absolue.

$$\left. \begin{aligned}
y &= \frac{2 J S (S+I)}{kT}, \\
y' &= \frac{2 J' S' (S'+I)}{kT}, \\
y'' &= \frac{2 J'' S'' (S''+I)}{kT}, \\
y_{I,2} &= \frac{2 J_{I,2} \sqrt{S S' (S+I) (S'+I)}}{kT}, \\
y_{2,3} &= \frac{2 J_{2,3} \sqrt{S' S'' (S'+I) (S''+I)}}{kT}, \\
y_{3,I} &= \frac{2 J_{3,I} \sqrt{S'' S (S''+I) (S+I)}}{kT},
\end{aligned} \right\} \quad (20)$$

où $\sqrt{S(S+I)}$, $\sqrt{S'(S'+I)}$, $\sqrt{S''(S''+I)}$ représentent respectivement les amplitudes des spins des ions P, Q, R, et où :

$$J, J', J''$$

représentent respectivement les intégrales d'échange indirect entre deux ions P, deux ions Q, deux ions R.

$J_{I,2}$, $J_{2,3}$, $J_{3,I}$ sont respectivement les intégrales d'échange indirect entre les ions P et Q, Q et R et R et P.

Considérons une masse de solution solide renfermant un nombre total de cations égal à N, et décomposons le sous-réseau A en deux autres A' et A'' tels, qu'au-dessous du point de NEEL, les moments magnétiques des ions de A'' soient antiparallèles à ceux de A'. Si nous considérons les ions P', Q', R' du réseau A' comme les centres de "nuages" dont les ions de la périphérie appartiennent au réseau A'', nous aurons à envisager :

$$\frac{N}{8} \text{ p } \quad \text{nuages ayant pour centre un ion P'}$$

$$\frac{N}{8} \text{ q } \quad \text{nuages ayant pour centre un ion Q'}$$

$$\frac{N}{8} \text{ r } \quad \text{nuages ayant pour centre un ion R'}$$

Le nombre de "nuages" dont la périphérie comprend :

$$k_1 \text{ ions P''}, k_2 \text{ ions Q''} \text{ et } k_3 \text{ ions R''} \quad (k_1 + k_2 + k_3 = 3)$$

est respectivement égal à :

$$\frac{N}{8} \text{ p } f_{k_1, k_2, k_3}, \quad \frac{N}{8} \text{ q } f_{k_1, k_2, k_3} \quad \text{et} \quad \frac{N}{8} \text{ r } f_{k_1, k_2, k_3}$$

avec

$$f_{k_1, k_2, k_3} = \frac{z!}{k_1! k_2! k_3!} \text{ p }^{k_1} \text{ q }^{k_2} \text{ r }^{k_3} \quad (21)$$

suivant que l'ion central est un ion P', un ion Q' ou un ion R'. Nous devons envisager pour chaque "nuage" toutes les configurations correspondant aux différentes orientations du moment de l'ion central et des moments des ions de l'entourage.

A chacune de ces configurations correspond une certaine valeur $\mathcal{E}$ de l'Hamiltonien du nuage :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_P = & -g\beta \vec{S}_c \cdot \vec{H}_o - \sum_{i=1}^{i=k_1} (2J_{S_c} \cdot \vec{S}_e + g\beta \vec{S}_e \cdot \vec{H}_e) - \sum_{i=1}^{i=k_2} (2J_{1,2} \cdot \vec{S}_c \cdot \vec{S}_e + g\beta \vec{S}_e \cdot \vec{H}_e) \\ & - \sum_{i=1}^{i=k_3} (2J_{1,3} \cdot \vec{S}_c \cdot \vec{S}_e'' + g\beta \vec{S}_e'' \cdot \vec{H}_e) \end{aligned}$$

Si l'ion central est un ion P,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_Q = & -g\beta \vec{S}'_c \cdot \vec{H}_o - \sum_{i=1}^{i=k_2} (2J' \cdot \vec{S}'_c \cdot \vec{S}'_e + g\beta \vec{S}'_e \cdot \vec{H}'_e) - \sum_{i=1}^{i=k_3} (2J_{2,3} \vec{S}'_c \cdot \vec{S}''_e + g\beta \vec{S}''_e \cdot \vec{H}''_e) \\ & - \sum_{i=1}^{i=k_1} (2J_{1,2} \vec{S}'_c \cdot \vec{S}_e + g\beta \vec{S}_e \cdot \vec{H}_e) \end{aligned} \quad (22)$$

Si l'ion central est un ion Q,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_R = & -g\beta \vec{S}''_c \cdot \vec{H}_o - \sum_{i=1}^{i=k_3} (2J'' \cdot \vec{S}''_c \cdot \vec{S}''_e + g\beta \vec{S}''_e \cdot \vec{H}''_e) - \sum_{i=1}^{i=k_1} (2J_{1,3} \vec{S}''_c \cdot \vec{S}_e + g\beta \vec{S}_e \cdot \vec{H}_e) \\ & - \sum_{i=1}^{i=k_2} (2J_{2,3} \vec{S}''_c \cdot \vec{S}'_e + g\beta \vec{S}'_e \cdot \vec{H}'_e) \end{aligned}$$

Si l'ion central est un ion R,

Posons

$$\mathcal{N} = \frac{N}{8} \quad (23)$$

et numérotions les "nuages" de 1 à $\mathcal{N}$

Si :

$$Z_s(y, y', y'', y_{1,2}, y_{2,3}, y_{3,1}, \lambda_o, \lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e)$$

représente la fonction de répartition du "nuage" s, nous pouvons écrire la fonction de répartition totale Z , relative au sous-réseau A sous la forme :

$$Z(y, y', y'', y_{1,2}, y_{2,3}, y_{3,1}, \lambda_o, \lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e) = \prod_{s=1}^{\mathcal{N}} Z_s$$

Le fait que les interactions entre les ions de la périphérie d'un "nuage" et les ions extérieurs à ce "nuage" soient alors comptés z fois est sans conséquence dans la suite du calcul.

En désignant par

$$Z_P^{(k_1, k_2, k_3)} \quad Z_Q^{(k_1, k_2, k_3)} \quad Z_R^{(k_1, k_2, k_3)}$$

les fonctions de répartition des nuages dont l'entourage comprend k_1 ions P, k_2 ions Q et k_3 ions R et donc les ions centraux sont respectivement des ions P, Q et R, nous aurons :

$$Z = \prod_{k_3=0}^{z-k_1-k_2} \prod_{k_2=0}^{z-k_1} \prod_{k_1=0}^z \left[Z_P^{(k_1, k_2, k_3)} \right] \mathcal{N}^{P f k_1, k_2, k_3} \left[Z_Q^{(k_1, k_2, k_3)} \right] \mathcal{N}^{Q f k_1, k_2, k_3} \left[Z_R^{(k_1, k_2, k_3)} \right] \mathcal{N}^{R f k_1, k_2, k_3} \quad (24)$$

Nous sommes ainsi amenés à calculer $\sum_P^{(k_1, k_2, k_3)}$

CALCUL de $\sum_P^{(k_1, k_2, k_3)}$

Les champs $\vec{H}_e$, $\vec{H}'_e$, $\vec{H}''_e$ sont supposés parallèles à $\vec{H}_0$

Considérons une sphère de rayon, égal à l'unité dont l'axe polaire est parallèle à la direction du spin $\vec{S}_c$ de l'atome central

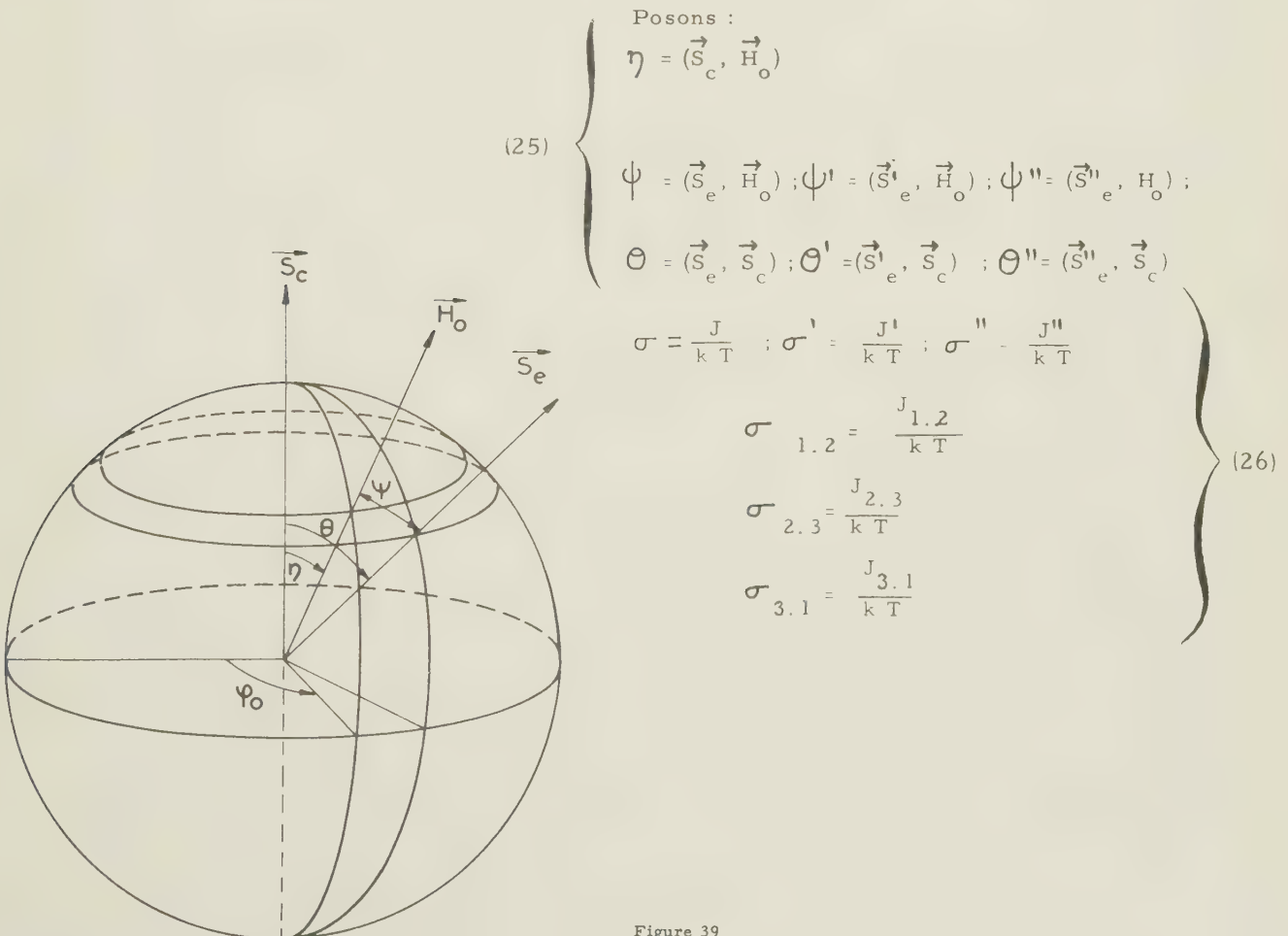


Figure 39

L'hamiltonien correspondant à une certaine configuration j du nuage, c'est à dire à une certaine orientation des spins S_o, S_e, S'_e, S''_e , s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_j = & -g\beta S_o H_o \cos \eta - \sum_{i=1}^{i=k_1} (2JS^2 \cos \theta_i + g\beta S H_e \cos \psi_i) \\ & - \sum_{i=1}^{i=k_2} (2J_{1,2} S S' \cos \theta'_i + g\beta S' H'_e \cos \psi'_i) \\ & \cdot \sum_{i=1}^{i=k_3} (2J_{1,3} S S'' \cos \theta''_i + g\beta S'' H''_e \cos \psi''_i) \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \sum_P (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3) = \sum_e \frac{\mathcal{E}_j}{kT} \\ = \sum_e \lambda_o S_o \cos \eta \cdot \sum_{i=1}^{i=k_1} [2\sigma S^2 \cos \theta_i + \lambda_e S \cos \psi_i] \cdot \sum_{i=1}^{i=k_2} [2\sigma_{1,2} S S' \cos \theta'_i + \lambda'_e S' \cos \psi'_i] \\ \cdot \sum_{i=1}^{i=k_3} [2\sigma_{1,3} S S'' \cos \theta''_i + \lambda''_e S'' \cos \psi''_i] \end{aligned}$$

$$\text{ou} \quad \sum_P (k_1 \cdot k_2 \cdot k_3) = \iint_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} \lambda_o S_o \cos \eta \quad \mathcal{P}^{k_1} \mathcal{P}'^{k_2} \mathcal{P}''^{k_3} \sin \eta d\eta d\varphi_o \quad (27)$$

en posant :

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P} &= \iint_e 2\sigma S^2 \cos \theta_i \quad \lambda_e S \cos \psi_i \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i \\ \mathcal{P}' &= \iint_e 2\sigma_{1,2} S S' \cos \theta'_i \quad \lambda'_e S' \cos \psi'_i \sin \theta'_i d\theta'_i d\varphi'_i \\ \mathcal{P}'' &= \iint_e 2\sigma_{1,3} S S'' \cos \theta''_i \quad \lambda''_e S'' \cos \psi''_i \sin \theta''_i d\theta''_i d\varphi''_i \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$\varphi_o, \varphi'_i, \varphi''_i$, représentant les angles que font respectivement les méridiens passant par H_o .

S_e, S'_e, S''_e avec un méridien origine. $\varphi_i, \varphi'_i, \varphi''_i$, varient de 0 à 2π ; θ_i, θ'_i et θ''_i de 0 à π .

$\cos \psi_i, \cos \psi'_i, \cos \psi''_i$ sont reliés respectivement à $\cos \theta_i$, et $\sin \theta_i, \cos \theta'_i$ et $\sin \theta'_i$,

$\cos \theta''_i$ et $\sin \theta''_i$ par des relations telles que :

$$\cos \psi_i = \cos \eta \cos \theta_i + \sin \eta \sin \theta_i \cos (\varphi_i - \varphi_o) \quad (29)$$

En posant :

$$a_{1.1} = \frac{\sinh y_{1.1}}{y_{1.1}} = \frac{\sinh 2\sigma S^2}{2\sigma S^2} \quad (30)$$

$$\mathcal{L}_{1.1} = \coth y_{1.1} - \frac{1}{y_{1.1}}$$

et en développant $e^{\lambda_e S \cos \psi_i}$ suivant les puissances croissantes de λ_e jusqu'au terme du second inclus, nous trouvons pour $\mathcal{P}$ l'expression suivante :

$$\mathcal{P} = 4\pi a_{1.1} \left\{ 1 + \lambda_e S \mathcal{L}_{1.1} \cos \eta + \frac{1}{2} (\lambda_e S)^2 \left[\mathcal{L}_{1.1}^2 \cos^2 \eta + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{L}_{1.1}}{y_{1.1}} \sin^2 \eta \right] \right\} \quad (31)$$

Par suite :

$$\mathcal{P}^{k_1} = (4\pi)^{k_1} (a_{1.1})^{k_1} \left\{ 1 + k_1 \lambda_e S \mathcal{L}_{1.1} \cos \eta + \frac{1}{2} k_1 (\lambda_e S)^2 \left[\mathcal{L}_{1.1}^2 \cos^2 \eta + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{L}_{1.1}}{y_{1.1}} \sin^2 \eta \right] \right. \\ \left. + \frac{k_1 (k_1 - 1)}{2} (\lambda_e S)^2 \mathcal{L}_{1.1}^2 \cos^2 \eta \right\}$$

En posant de même :

$$a_{1.2} = \frac{\sinh y_{1.2}}{y_{1.2}} = \frac{\sinh 2\sigma_{1.2} S.S'}{2\sigma_{1.2} S.S'},$$

$$\mathcal{L}_{1.2} = \coth y_{1.2} - \frac{1}{y_{1.2}},$$

$$a_{1.3} = \frac{\sinh y_{1.3}}{y_{1.3}} = \frac{\sinh 2\sigma_{1.3} S.S''}{2\sigma_{1.3} S.S''},$$

$$\mathcal{L}_{1.3} = \coth y_{1.3} - \frac{1}{y_{1.3}},$$

nous obtenons pour $\mathcal{P}'^{k_2}$ et $\mathcal{P}''^{k_3}$ les valeurs suivantes :

$$\mathcal{P}'^{k_2} = (4\pi)^{k_2} (a_{1.2})^{k_2} \left\{ 1 + k_2 \lambda'_e S' \mathcal{L}_{1.2} \cos \eta + \frac{1}{2} k_2 (\lambda'_e S')^2 \left[\left(1 - \frac{2}{y_{1.2}}\right) \mathcal{L}_{1.2} \cos^2 \eta + \frac{1.2}{y_{1.2}} \sin^2 \eta \right] \right. \\ \left. + \frac{k_2 (k_2 - 1)}{2} (\lambda'_e S')^2 \mathcal{L}_{1.2}^2 \cos^2 \eta \right\} \quad (34)$$

$$\mathcal{P}''^{k_3} = (4\pi)^{k_3} (a_{1.3})^{k_3} \left\{ 1 + k_3 \lambda''_e S'' \mathcal{L}_{1.3} \cos \eta + \frac{1}{2} k_3 (\lambda''_e S'')^2 \left[\left(1 - \frac{2}{y_{1.3}}\right) \mathcal{L}_{1.3} \cos^2 \eta + \frac{1.3}{y_{1.3}} \sin^2 \eta \right] \right. \\ \left. + \frac{k_3 (k_3 - 1)}{2} (\lambda''_e S'')^2 \mathcal{L}_{1.3}^2 \cos^2 \eta \right\} \quad (35)$$

Finalement :

$$\sum_P \binom{k_1, k_2, k_3}{(4\pi)^{z+1} (a_{1,1})^{k_1} (a_{1,2})^{k_2} (a_{1,3})^{k_3}} \left\{ 1 + \frac{S^2}{6} \left\{ \lambda_o^2 + 2k_1 \lambda_o \lambda_e \mathcal{L}_{1,1} + k_1 \lambda_e^2 \left[1 + (k_1 - 1) \mathcal{L}_{1,1}^2 \right] \right\} \right. \\ \left. + \frac{S'^2}{6} \left[k_2 \lambda_e'^2 + k_2 (k_2 - 1) \lambda_e'^2 \mathcal{L}_{1,2}^2 \right] \right. \\ \left. + \frac{S''^2}{6} \left[k_3 \lambda_e''^2 + k_3 (k_3 - 1) \lambda_e''^2 \mathcal{L}_{1,3}^2 \right] \right. \\ \left. + \frac{SS'}{6} \left[2k_2 \lambda_o \lambda_e' \mathcal{L}_{1,2} + 2k_1 k_2 \lambda_e \lambda_e' \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,2} \right] \right. \\ \left. + \frac{SS''}{6} \left[2k_3 \lambda_o \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,3} + 2k_1 k_3 \lambda_e \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,3} \right] \right. \\ \left. + \frac{S'S''}{6} \cdot 2k_2 k_3 \lambda_e' \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,2} \mathcal{L}_{1,3} \right\} \quad (36)$$

CALCUL de Z: Nous avons :

$$\sum_P \mathcal{N}_{k_1, k_2, k_3}^{pf} = \left[(4\pi)^{z+1} (a_{1,1})^{k_1} (a_{1,2})^{k_2} (a_{1,3})^{k_3} \right] \mathcal{N}_{pf} \left\{ 1 + \mathcal{N}_{pf} \frac{S^2}{6} \left\{ \lambda_o^2 + 2k_1 \lambda_o \lambda_e \mathcal{L}_{1,1} + k_1 \lambda_e^2 \left[1 + (k_1 - 1) \mathcal{L}_{1,1}^2 \right] \right\} \right. \\ \left. + \mathcal{N}_{pf} \frac{S'^2}{6} \left[k_2 \lambda_e'^2 + k_2 (k_2 - 1) \lambda_e'^2 \mathcal{L}_{1,2}^2 \right] \right. \\ \left. + \mathcal{N}_{pf} \frac{S''^2}{6} \left[k_3 \lambda_e''^2 + k_3 (k_3 - 1) \lambda_e''^2 \mathcal{L}_{1,3}^2 \right] \right. \\ \left. + \mathcal{N}_{pf} \frac{SS'}{6} \left[2k_2 \lambda_o \lambda_e' \mathcal{L}_{1,2} + 2k_1 k_2 \lambda_e \lambda_e' \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,2} \right] \right. \\ \left. + \mathcal{N}_{pf} \frac{SS''}{6} \left[2k_3 \lambda_o \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,3} + 2k_1 k_3 \lambda_e \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,3} \right] \right. \\ \left. + \mathcal{N}_{pf} \frac{S'S''}{6} \cdot 2k_2 k_3 \lambda_e' \lambda_e'' \mathcal{L}_{1,2} \mathcal{L}_{1,3} \right\} \quad (37)$$

$\sum_Q \mathcal{N}_{k_1, k_2, k_3}^{qf}$ et $\sum_R \mathcal{N}_{k_1, k_2, k_3}^{rf}$ ont des expressions semblables dans lesquelles figurent :

$$a_{2,2} = \frac{\sinh y'}{y'}, \quad a_{3,3} = \frac{\sinh y''}{y''}, \\ a_{2,3} = \frac{\sinh y_{2,3}}{y_{2,3}}. \quad (38)$$

Comme :

$$\begin{aligned}
\sum f_{k_1, k_2, k_3} &= 1 \\
\sum k_1 f_{k_1, k_2, k_3} &= z p, \quad \sum k_2 f_{k_1, k_2, k_3} = z q, \quad \sum k_3 f_{k_1, k_2, k_3} = z r \\
\sum k_1^2 f &= z p \left[(z-1)p+1 \right], \quad \sum k_2^2 f = z q \left[(z-1)q+1 \right], \quad \sum k_3^2 f = z r \left[(z-1)r+1 \right] \\
\sum k_1 (k_1-1) f &= z (z-1) p^2, \quad \sum k_2 (k_2-1) f = z (z-1) q^2, \quad \sum k_3 (k_3-1) f = z (z-1) r^2, \\
\sum k_1 k_2 f &= z(z-1) p q, \quad \sum k_1 k_3 = z(z-1) p r, \quad \sum k_2 k_3 f = z (z-1) q r,
\end{aligned} \tag{39}$$

La fonction de répartition relative au sous-réseau A s'écrit :

$$\begin{aligned}
Z &= (4\pi)^{(z+1)} \mathcal{N}_{(a_{1,1})} \mathcal{N}_{p^2 z} \mathcal{N}_{(a_{2,2})} \mathcal{N}_{q^2 z} \mathcal{N}_{(a_{3,3})} \mathcal{N}_{r^2 z} \mathcal{N}_{(a_{1,2})} \mathcal{N}_{2pqz} \mathcal{N}_{(a_{1,3})} \mathcal{N}_{2prz} \mathcal{N}_{(a_{2,3})} \mathcal{N}_{2q rz} \\
&\left\{ 1 + \mathcal{N}_p \frac{S^2}{6} \left\{ \lambda_o^2 + 2 \lambda_o \lambda_e z p \mathcal{L}_{1,1} + \lambda_e^2 \left[z p + z(z-1) p^2 \mathcal{L}_{1,1}^2 \right] \right\} + \mathcal{N}_p \frac{S'^2}{6} \lambda_e'^2 \left[z q + z(z-1) q^2 \mathcal{L}_{1,2}^2 \right] + \mathcal{N}_p \frac{S''^2}{6} \lambda_e''^2 \left[z r + z(z-1) r^2 \mathcal{L}_{1,3}^2 \right] \right. \\
&+ \mathcal{N}_p \frac{SS'}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e' z q \mathcal{L}_{1,2} + 2 \lambda_e \lambda_e' z(z-1) p q \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,2} \right] \\
&+ \mathcal{N}_p \frac{SS''}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e'' z r \mathcal{L}_{1,3} + 2 \lambda_e \lambda_e'' z(z-1) p r \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,3} \right] \\
&+ \mathcal{N}_p \frac{S'S''}{6} \left[2 \lambda_e' \lambda_e'' z(z-1) q r \mathcal{L}_{1,2} \mathcal{L}_{1,3} \right] \\
&+ \mathcal{N}_q \frac{S'^2}{6} \left\{ \lambda_o^2 + 2 \lambda_o \lambda_e' z q \mathcal{L}_{2,2} + \lambda_e'^2 \left[z q + z(z-1) q^2 \mathcal{L}_{2,2}^2 \right] \right\} + \mathcal{N}_q \frac{S^2}{6} \lambda_e^2 \left[z p + z(z-1) p^2 \mathcal{L}_{1,2}^2 \right] + \mathcal{N}_q \frac{S''^2}{6} \lambda_e''^2 \left[z r + z(z-1) r^2 \mathcal{L}_{2,3}^2 \right] \\
&+ \mathcal{N}_q \frac{SS'}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e z p \mathcal{L}_{1,2} + 2 \lambda_e \lambda_e' z(z-1) p q \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{1,2} \right] \\
&+ \mathcal{N}_q \frac{S'S''}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e'' z r \mathcal{L}_{2,3} + 2 \lambda_e' \lambda_e'' z(z-1) q r \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{2,3} \right] \\
&+ \mathcal{N}_q \frac{SS''}{6} \left[2 \lambda_e \lambda_e'' z(z-1) p r \mathcal{L}_{2,3} \mathcal{L}_{1,2} \right] \\
&+ \mathcal{N}_r \frac{S''^2}{6} \left\{ \lambda_o^2 + 2 \lambda_o \lambda_e'' z r \mathcal{L}_{3,3} + \lambda_e''^2 \left[z r + z(z-1) r^2 \mathcal{L}_{2,2}^2 \right] \right\} + \mathcal{N}_r \frac{S^2}{6} \lambda_e^2 \left[z p + z(z-1) p^2 \mathcal{L}_{1,3}^2 \right] + \mathcal{N}_r \frac{S'^2}{6} \lambda_e'^2 \left[z q + z(z-1) q^2 \mathcal{L}_{2,3}^2 \right] \\
&+ \mathcal{N}_r \frac{SS''}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e z p \mathcal{L}_{1,3} + 2 \lambda_e \lambda_e'' z(z-1) p r \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{1,3} \right] \\
&+ \mathcal{N}_r \frac{S'S''}{6} \left[2 \lambda_o \lambda_e' z q \mathcal{L}_{2,3} + 2 \lambda_e \lambda_e'' z(z-1) q r \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{2,3} \right] \\
&+ \mathcal{N}_r \frac{SS'}{6} \left[2 \lambda_e \lambda_e' z(z-1) p q \mathcal{L}_{1,3} \mathcal{L}_{2,3} \right] \left. \right\} \\
&\text{où on a posé } \mathcal{L}_{22} = \mathcal{L}' \quad \text{et } \mathcal{L}_{33} = \mathcal{L}''
\end{aligned}$$

L'aimantation produite par les $\mathcal{N}$ ions situés au centre des "nuages" est égale à :

$$\mathcal{N}(\bar{\mu}_c + q\bar{\mu}'_c + r\bar{\mu}''_c) = g\beta \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial \lambda_o} = g\beta \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \lambda_o} \quad (41)$$

Celles produites par les $p\mathcal{N}$ ions P, les $q\mathcal{N}$ ions Q et les $r\mathcal{N}$ ions R situés à la périphérie des nuages sont respectivement égales à :

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} p\mathcal{N}_{\bar{\mu}_e} = \frac{1}{z} g\beta \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial \lambda_e} = \frac{g\beta}{z} \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_e} \\ q\mathcal{N}_{\bar{\mu}'_e} = \frac{1}{z} g\beta \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial \lambda'_e} = \frac{g\beta}{z} \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda'_e} \\ r\mathcal{N}_{\bar{\mu}''_e} = \frac{1}{z} g\beta \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial \lambda''_e} = \frac{g\beta}{z} \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda''_e} \end{array} \right.$$

$\bar{\mu}_c, \bar{\mu}'_c, \bar{\mu}''_c, \bar{\mu}_e, \bar{\mu}'_e, \bar{\mu}''_e$ ont respectivement pour valeurs :

$$\left. \begin{array}{l} \bar{\mu}_c = g\beta \left[\frac{S^2}{3} \lambda_o + \frac{S^2}{3} z p \mathcal{L}_{1,1} \lambda_e + \frac{SS'}{3} z q \mathcal{L}_{1,2} \lambda'_e + \frac{SS''}{3} z r \mathcal{L}_{1,3} \lambda''_e \right] \\ \bar{\mu}'_c = g\beta \left[\frac{S'^2}{3} \lambda_o + \frac{S'^2}{3} z q \mathcal{L}_{2,2} \lambda'_e + \frac{S'S''}{3} z r \mathcal{L}_{2,3} \lambda''_e + \frac{SS'}{3} z p \mathcal{L}_{1,2} \lambda_e \right] \\ \bar{\mu}''_c = g\beta \left[\frac{S''^2}{3} \lambda_o + \frac{S''^2}{3} z r \mathcal{L}_{3,3} \lambda''_e + \frac{SS''}{3} z p \mathcal{L}_{1,3} \lambda_e + \frac{S'S''}{3} z q \mathcal{L}_{2,3} \lambda'_e \right] \end{array} \right\} 43$$

$$\begin{aligned}
\bar{\mu}_c &= g\beta \left\{ \left(\frac{S^2}{3} p \mathcal{L}_{1,1} + \frac{SS'}{3} q \mathcal{L}_{1,2} + \frac{SS''}{3} r \mathcal{L}_{1,3} \right) \lambda_o \right. \\
&+ \frac{S^2}{3} \left[1+(z-1)p \mathcal{L}_{1,1}^2 + (z-1)pq \mathcal{L}_{1,2}^2 + (z-1)pr \mathcal{L}_{1,3}^2 \right] \lambda_e \\
&+ \frac{SS'}{3} (z-1)q \left[p \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,2} + q \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{1,2} + r \mathcal{L}_{1,3} \mathcal{L}_{2,3} \right] \lambda'_e \\
&+ \frac{SS''}{3} (z-1)r \left[p \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{1,3} + r \mathcal{L}_{3,3} \mathcal{L}_{1,3} + q \mathcal{L}_{1,2} \mathcal{L}_{2,3} \right] \lambda''_e \left. \vphantom{\frac{SS''}{3}} \right\} \\
\bar{\mu}'_e &= g\beta \left\{ \left(\frac{S'^2}{3} q \mathcal{L}_{2,2} + \frac{S'S''}{3} r \mathcal{L}_{2,3} + \frac{SS'}{3} p \mathcal{L}_{1,2} \right) \lambda_o \right. \\
&+ \frac{S'^2}{3} \left[1+(z-1)q \mathcal{L}_{2,2}^2 + (z-1)qr \mathcal{L}_{2,3}^2 + (z-1)qp \mathcal{L}_{2,1}^2 \right] \lambda'_e \\
&+ \frac{S'S''}{3} (z-1)r \left[q \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{2,3} + r \mathcal{L}_{3,3} \mathcal{L}_{2,3} + p \mathcal{L}_{2,1} \mathcal{L}_{3,1} \right] \lambda''_e \\
&+ \frac{S'S}{3} (z-1)p \left[q \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{2,1} + p \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,1} + r \mathcal{L}_{2,3} \mathcal{L}_{3,1} \right] \lambda_e \left. \vphantom{\frac{S'S''}{3}} \right\} \\
\bar{\mu}''_e &= g\beta \left\{ \left(\frac{S''^2}{3} r \mathcal{L}_{3,3} + \frac{SS''}{3} p \mathcal{L}_{1,3} + \frac{S'S''}{3} q \mathcal{L}_{2,3} \right) \lambda_o \right. \\
&+ \frac{S''^2}{3} \left[1+(z-1)r \mathcal{L}_{3,3}^2 + (z-1)pr \mathcal{L}_{3,1}^2 + (z-1)pq \mathcal{L}_{3,2}^2 \right] \lambda''_e \\
&+ \frac{S''S}{3} (z-1)p \left[r \mathcal{L}_{3,3} \mathcal{L}_{3,1} + p \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,1} + q \mathcal{L}_{3,2} \mathcal{L}_{1,2} \right] \lambda_e \\
&+ \frac{S''S'}{3} (z-1)q \left[r \mathcal{L}_{3,3} \mathcal{L}_{3,2} + q \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,2} + p \mathcal{L}_{3,1} \mathcal{L}_{1,2} \right] \lambda'_e \left. \vphantom{\frac{S''S'}{3}} \right\}
\end{aligned} \tag{44}$$

En écrivant qu'au-dessus de T_N :

$$\bar{\mu}_c + \bar{\mu}_e = 0 \qquad \bar{\mu}'_c + \bar{\mu}'_e = 0 \qquad \bar{\mu}''_c + \bar{\mu}''_e = 0 \tag{45}$$

lorsque le champ extérieur est nul ($\lambda_o = 0$), on obtient un système homogène de 3 équations à 3 inconnues $\lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e$, dont le déterminant Δ doit être nul.

$$\left. \begin{aligned}
\text{Si l'on suppose que } \mathcal{L}_{1,2}^2 &= \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2} \\
\mathcal{L}_{2,3}^2 &= \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3} \\
\mathcal{L}_{1,3}^2 &= \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3}
\end{aligned} \right\} \tag{46}$$

l'expression de Δ se simplifie grandement :

$$\Delta = 1+z(p\mathcal{L}_{1.1} + q\mathcal{L}_{2.2} + r\mathcal{L}_{3.3})$$

$$+(z-1) \left[p\mathcal{L}_{1.1}^2 + q\mathcal{L}_{2.2}^2 + r\mathcal{L}_{3.3}^2 + 2pq\mathcal{L}_{1.1}\mathcal{L}_{2.2} + 2pr\mathcal{L}_{1.1}\mathcal{L}_{3.3} + 2qr\mathcal{L}_{2.2}\mathcal{L}_{3.3} \right]$$

Posons $u = p\mathcal{L}_{1.1} + q\mathcal{L}_{2.2} + r\mathcal{L}_{3.3}$

nous obtenons la condition :

$$1+zu+(z-1)u^2=0$$

équation du second degré en u qui admet pour racines :

$$u_1 = -\frac{1}{z-1} \quad u_2 = -1$$

La solution $u_2 = -1$ qui donne $\mathcal{L}_{1.1} = \mathcal{L}_{2.2} = \mathcal{L}_{3.3} = -1$ (puisque $p+q+r=1$) et une valeur nulle pour la température de Néel doit être rejetée .

La solution $u_1 = -\frac{1}{z-1}$ s'écrit :

$$p\mathcal{L}_{1.1} + q\mathcal{L}_{2.2} + r\mathcal{L}_{3.3} = p\mathcal{L} + q\mathcal{L}' + r\mathcal{L}'' = -\frac{1}{z-1} \quad (47)$$

où l'on doit remplacer S par $\sqrt{S(S+1)}$, S' par $\sqrt{S'(S'+1)}$ et S'' par $\sqrt{S''(S''+1)}$

La température T_N pour laquelle cette relation est satisfaite est la température de Néel de la solution.

REMARQUE : Dans le cas d'une solution binaire $p.PO-q.QO;r=0$ et la relation précédente s'écrit :

$$p\mathcal{L} + q\mathcal{L}' = -\frac{1}{z-1} \quad (48)$$

Si les ions Q sont diamagnétiques : $S'=0, \mathcal{L}'=0$ et l'on obtient la relation indiquée par SMART(14)

$$p\mathcal{L} = -\frac{1}{z-1} \quad (49)$$

Dans le cas d'un oxyde pur $q=r=0, p=1$ et l'on obtient la relation de BROWN et LUTTINGER(37)

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{z-1} \quad (50)$$

SIGNIFICATION DES VALEURS ADOPTÉES POUR $\mathcal{L}_{1.2}, \mathcal{L}_{2.3}, \mathcal{L}_{1.3}$

La température de Néel d'un oxyde pur étant donnée par une relation entre une fonction de Langevin d'argument $y = \frac{2JS(S+1)}{kT}$ et le nombre z de voisins d'un ion donné, qui subissent une action indirecte de cet ion, il est naturel que la température de Néel d'une solution ternaire se déduise d'une relation entre z et les fonctions de Langevin relatives aux oxydes purs $\mathcal{L}, \mathcal{L}', \mathcal{L}''$. Notons que l'hypothèse, que l'on est amené à faire dans la théorie de BETHE-PEIERLS-WEISS (39) sur la valeur de $\mathcal{L}_{1.2}$, correspond à l'hypothèse que BACON, STREET et TREDGOLD (12) ont faite sur la valeur de $J_{1.2}$ qu'ils ont posée égale à $\sqrt{J_{1.1} J_{2.2}}$.

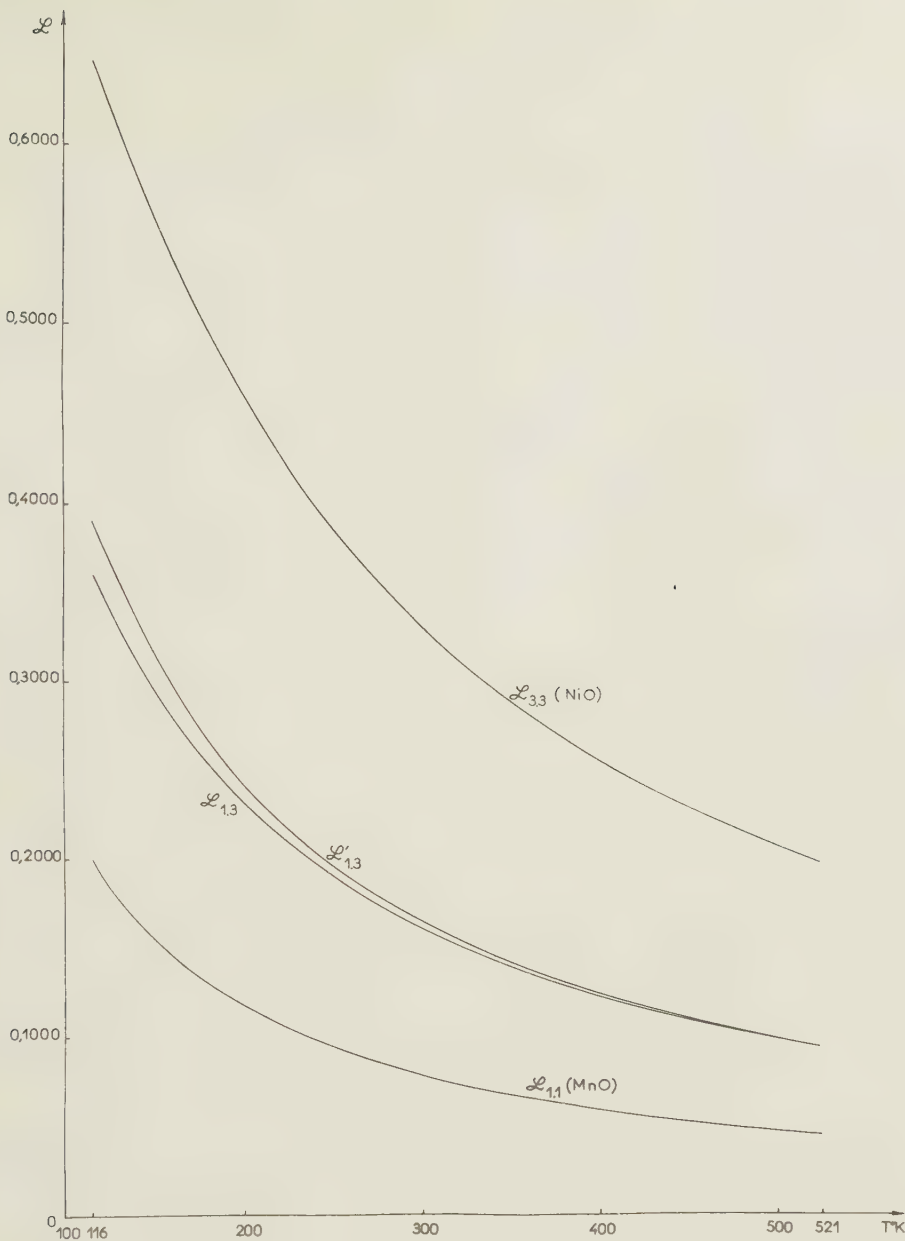


Figure 40 -

Les deux hypothèses diffèrent peu, comme le montre la figure n° 40 sur laquelle se trouvent tracées les courbes qui représentent, entre les températures de Néel du protoxyde de manganèse pur et de l'oxyde de nickel pur, les valeurs absolues de $L_{1,1}$ relative à MnO, de $L_{3,3}$ relative à NiO, de $L_{1,3} = -\sqrt{L_{1,1} \cdot L_{3,3}}$ et de $L'_{1,3} = \coth y'_{1,3} - \frac{1}{y'_{1,3}}$ avec

$$y'_{1,3} = - \frac{2 \sqrt{J_{1,1} J_{3,3}} \sqrt{SS''(S+1)(S''+1)}}{k T} \quad (51)$$

Les valeurs absolues de $L_{1,3}$ et de $L'_{1,3}$ qui coïncident à la température $T_N^{(NiO)} = 521^\circ K.$, s'écartent de 7% de leur valeur moyenne à la température $T_N^{(MnO)} = 116^\circ K.$

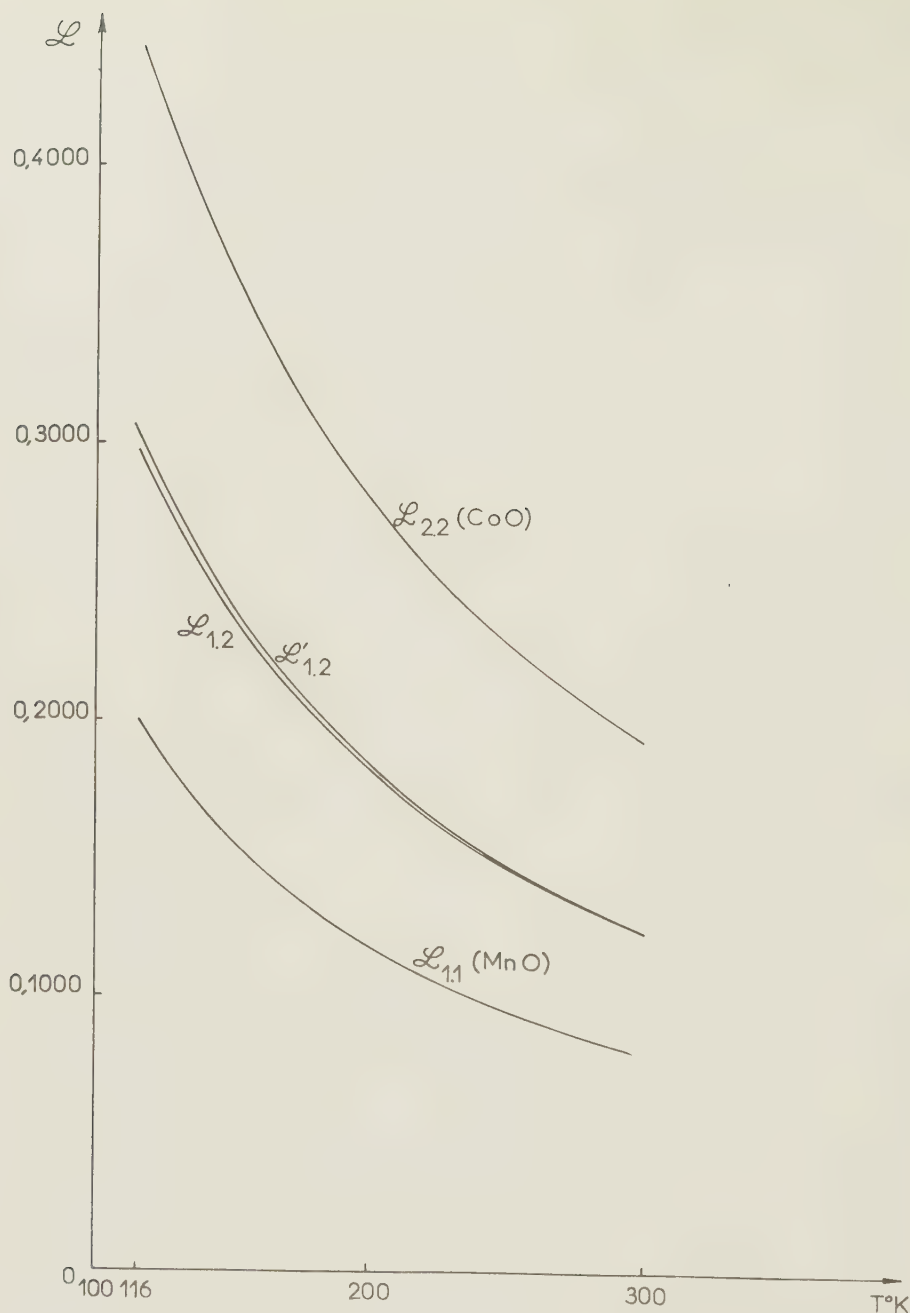


Figure 41 -

Les figures n° 41 et n° 42 représentent les courbes analogues relatives aux solutions solides $p\text{MnO} - q\text{CoO} - r\text{NiO}$. Les valeurs absolues de $L_{1,2}$ et de $L'_{1,2}$, correspondant aux interactions indirectes entre les ions Mn^{++} et Co^{++} , qui coïncident à la température $T_N^{(\text{CoO})}$ = 287°K., s'écartent de moins de 2 % de leur valeur moyenne à la température de $T_N^{(\text{MnO})}$. L'écart à la température $T_N^{(\text{CoO})}$ entre les valeurs absolues de $L_{2,3}$ et de $L'_{2,3}$, qui correspondent à l'interaction indirecte entre les ions Ni^{++} et Co^{++} , est inférieure à 5/1000.

L'hypothèse émise par les auteurs anglais étant très simple, ceux qui ont cherché une explication théorique. Nous avons indiqué, dans l'introduction, l'expression de l'énergie de couplage indirect entre deux ions M_1^{++} et M_2^{++} séparés par un ion O^{--} . Supposons que l'ion M_1^{++} représente un ion Mn^{++} et l'ion M_2^{++} un ion Co^{++} . Les auteurs supposent que la quantité entre crochets

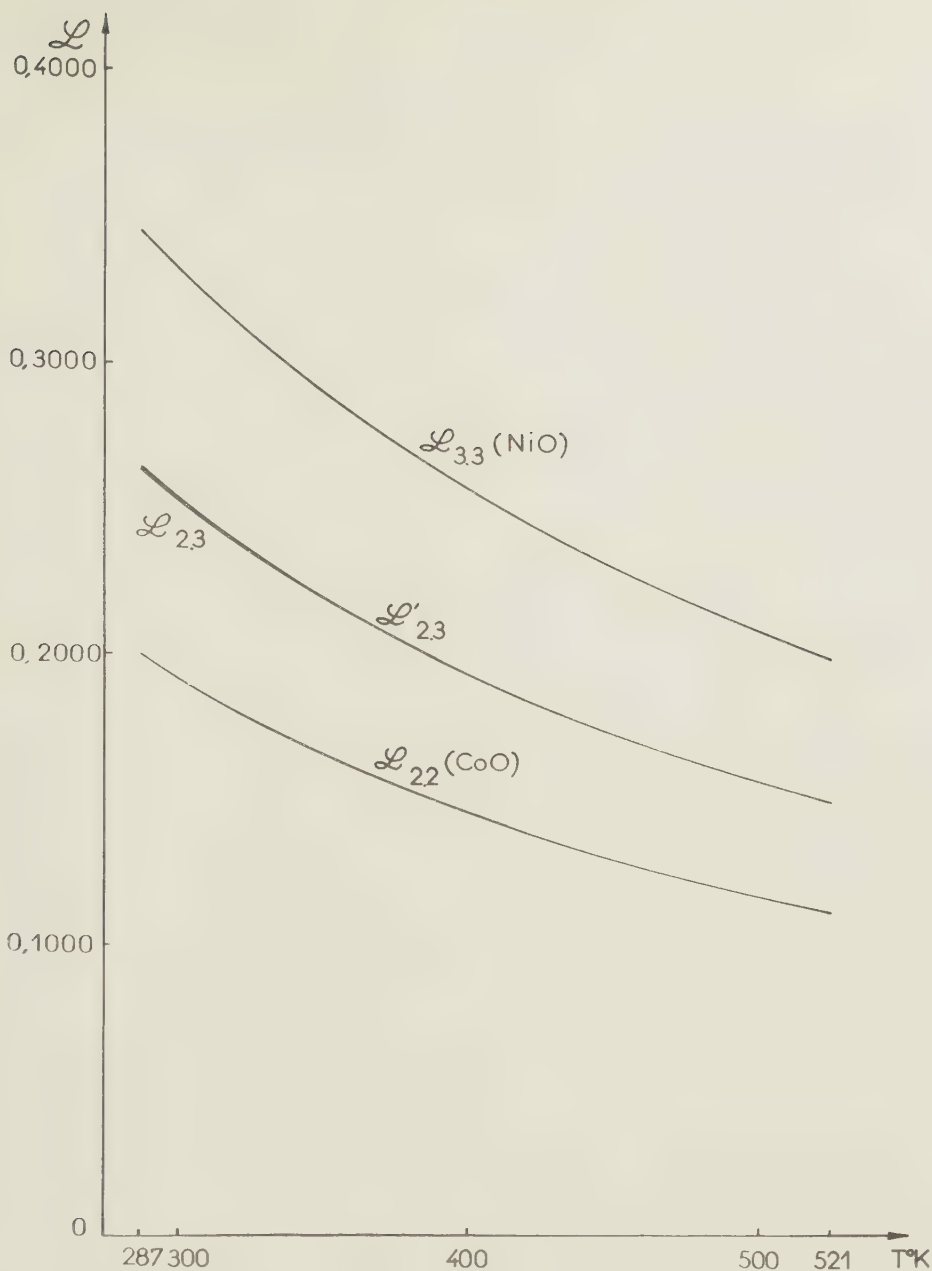


Figure 42 -

$\left[\frac{1}{E_{\text{Ox}}} - \frac{1}{E_{\text{Ox}}'} \right]$ de la formule (2) garde la même valeur lorsque l'un des électrons de l'atome d'oxygène, e_2 , est transféré soit à un ion Co^{++} soit à un ion Mn^{++} .

En désignant par λ_P et λ_R des paramètres respectivement proportionnels au "recouvrement" d'une orbitale p de l'ion O^{--} et d'une orbitale 3d des ions P et R, ils posent de plus que :

$$\rho_P = K \lambda_P' \quad A_P = K' (\lambda_P)^2$$

$$\rho_Q = K \lambda_Q \quad A_Q = K' (\lambda_Q)^2$$

et en déduisent la valeur de :

$$J_{PQ}^2 = J_{P.P} \cdot J_{Q.Q} = J_{1.1} \cdot J_{2.2}$$

Si nous supposons la substance placée dans un champ magnétique extérieur de faible intensité nous devons écrire qu'au-dessus de la température de NEEL les conditions suivantes sont satisfaites :

$$\left. \begin{aligned} \mu_c &= \mu_e \\ \mu'_c &= \mu'_e \\ \mu''_c &= \mu''_e \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Nous obtenons un système de 3 équations à 3 inconnues $\lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e$ qui nous permettent d'exprimer $\lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e$ en fonction de λ_o .

En supposant que $\mathcal{L}_{1,2}^2, \mathcal{L}_{1,3}^2, \mathcal{L}_{2,3}^2$ sont égaux respectivement à $\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3}$, $\mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3}$ nous obtenons pour $\lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e$ les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_e &= \frac{1-(z-1) \left[(p\mathcal{L}_{2,2} + r\mathcal{L}_{3,3}) - q\sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2} \frac{S'}{S}} - r\sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3} \frac{S''}{S}} \right]}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1} + q\mathcal{L}_{2,2} + r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \\ \lambda'_e &= \frac{1-(z-1) \left[(p\mathcal{L}_{1,1} + r\mathcal{L}_{3,3}) - r\sqrt{\mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3} \frac{S''}{S'}} - p\sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2} \frac{S}{S'}} \right]}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1} + q\mathcal{L}_{2,2} + r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \\ \lambda''_e &= \frac{1-(z-1) \left[(p\mathcal{L}_{1,1} + q\mathcal{L}_{2,2}) - p\sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3} \frac{S}{S''}} - q\sqrt{\mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3} \frac{S'}{S''}} \right]}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1} + q\mathcal{L}_{2,2} + r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \end{aligned} \quad (53)$$

En portant ces valeurs de $\lambda_e, \lambda'_e, \lambda''_e$ dans les expressions (43) de $\bar{\mu}_c, \bar{\mu}'_c, \bar{\mu}''_c$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_c &= g\beta \frac{S}{3} \frac{1+p\mathcal{L}_{1,1}-(z-1)(q\mathcal{L}_{2,2}+r\mathcal{L}_{3,3})S - z(q\sqrt{\mathcal{L}_{1,1}\mathcal{L}_{2,2}\frac{S'}{S}} + r\sqrt{\mathcal{L}_{1,1}\mathcal{L}_{3,3}\frac{S''}{S}})}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1}+q\mathcal{L}_{2,2}+r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \\ \bar{\mu}'_c &= g\beta \frac{S'}{3} \frac{1+q\mathcal{L}_{2,2}-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1}+r\mathcal{L}_{3,3})S' - z(r\sqrt{\mathcal{L}_{2,2}\mathcal{L}_{3,3}\frac{S''}{S'}} + p\sqrt{\mathcal{L}_{1,1}\mathcal{L}_{2,2}\frac{S}{S'}})}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1}+q\mathcal{L}_{2,2}+r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \\ \bar{\mu}''_c &= g\beta \frac{S''}{3} \frac{1+r\mathcal{L}_{3,3}-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1}+q\mathcal{L}_{2,2})S'' - z(p\sqrt{\mathcal{L}_{1,1}\mathcal{L}_{3,3}\frac{S}{S''}} + q\sqrt{\mathcal{L}_{2,2}\mathcal{L}_{3,3}\frac{S'}{S''}})}{1-(z-1)(p\mathcal{L}_{1,1}+q\mathcal{L}_{2,2}+r\mathcal{L}_{3,3})} \lambda_o \end{aligned} \quad (54)$$

L'aimantation du sous-réseau A est alors égale à $2\mathcal{M}(p\bar{\mu}_c + q\bar{\mu}'_c + r\bar{\mu}''_c)$ et celle de la solution solide renfermant N cations est égale à $N(p\bar{\mu}_c + q\bar{\mu}'_c + r\bar{\mu}''_c)$

La susceptibilité magnétique de cette solution, au-dessus de T_N , est donc donnée par la formule :

$$\begin{aligned} \chi &= N \frac{(p\bar{\mu}_c + q\bar{\mu}'_c + r\bar{\mu}''_c)}{H_o} \\ \chi &= \frac{Ng\beta}{kT} \cdot \frac{1}{\lambda_o} (p\bar{\mu}_c + q\bar{\mu}'_c + r\bar{\mu}''_c) \end{aligned}$$

$$\chi = \frac{N_g^2 \beta^2}{3kT} \frac{1}{1 - (z-1) (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2} + r \mathcal{L}_{3,3})}$$

$$\left\{ p \left[1 + p \mathcal{L}_{1,1}^{-(z-1)} (q \mathcal{L}_{2,2} + r \mathcal{L}_{3,3}) \right] S^{2+q} \left[1 + q \mathcal{L}_{2,2}^{-(z-1)} (p \mathcal{L}_{1,1} + r \mathcal{L}_{3,3}) \right] S'^{2+r} \left[1 + r \mathcal{L}_{3,3}^{-(z-1)} (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2}) \right] S''^2 \right.$$

$$\left. - 2z \left[pq \sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2}} SS' + qr \sqrt{\mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3}} S'S'' + pr \sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3}} SS'' \right] \right\}$$

où en remplaçant respectivement S, S', S'' par $\sqrt{S(S+1)}$, $\sqrt{S'(S'+1)}$, $\sqrt{S''(S''+1)}$

$$\chi = \frac{N_g^2 \beta^2}{3kT} \frac{1}{1 - (z-1) (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2} + r \mathcal{L}_{3,3})}$$

$$\left\{ p \left[1 + p \mathcal{L}_{1,1}^{-(z-1)} (q \mathcal{L}_{2,2} + r \mathcal{L}_{3,3}) \right] S(S+1) + q \left[1 + q \mathcal{L}_{2,2}^{-(z-1)} (p \mathcal{L}_{1,1} + r \mathcal{L}_{3,3}) \right] S'(S'+1) \right.$$

$$+ r \left[1 + r \mathcal{L}_{3,3}^{-(z-1)} (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2}) \right] S''(S''+1)$$

$$- 2z \left[pq \sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2}} \sqrt{S(S+1)S'(S'+1)} + qr \sqrt{\mathcal{L}_{2,2} \mathcal{L}_{3,3}} \sqrt{S'(S'+1)S''(S''+1)} \right.$$

$$\left. + pr \sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{3,3}} \sqrt{S(S+1)S''(S''+1)} \right\} \quad (55)$$

REMARQUE : En faisant $r = 0$ dans la formule précédente, nous obtenons la susceptibilité d'une solution binaire p P0 - q QO au-dessus de T_N :

$$\chi = \frac{N_g^2 \beta^2}{3kT} \frac{p \left[1 + p \mathcal{L}_{1,1}^{-(z-1)} q \mathcal{L}_{2,2} \right] S(S+1) + q \left[1 + q \mathcal{L}_{2,2}^{-(z-1)} p \mathcal{L}_{1,1} \right] S'(S'+1)}{1 - (z-1) (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2})}$$

$$- 2zpq \frac{\sqrt{\mathcal{L}_{1,1} \mathcal{L}_{2,2}} \sqrt{SS'(S+1)(S'+1)}}{1 - (z-1) (p \mathcal{L}_{1,1} + q \mathcal{L}_{2,2})} \quad (56)$$

Si les ions Q sont diamagnétiques $S'=0$, $\mathcal{L}_{2,2} = \mathcal{L}'=0$ et nous obtenons l'expression de la susceptibilité donnée par SMART (14) :

$$\chi = \frac{N_g^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \frac{p \left(1 + p \mathcal{L}_{1,1} \right)}{1 - (z-1) p \mathcal{L}_{1,1}} \quad (57)$$

Aux températures suffisamment élevées, telles que $y = \frac{2JS(S+1)}{kT} \ll 1$, nous pouvons remplacer $\mathcal{L}(y)$ par $\frac{y}{3}$ et nous obtenons :

$$\chi = \frac{N_g^2 \beta^2}{3k} S(S+1) \frac{p}{T - \Theta(p)} \quad (58)$$

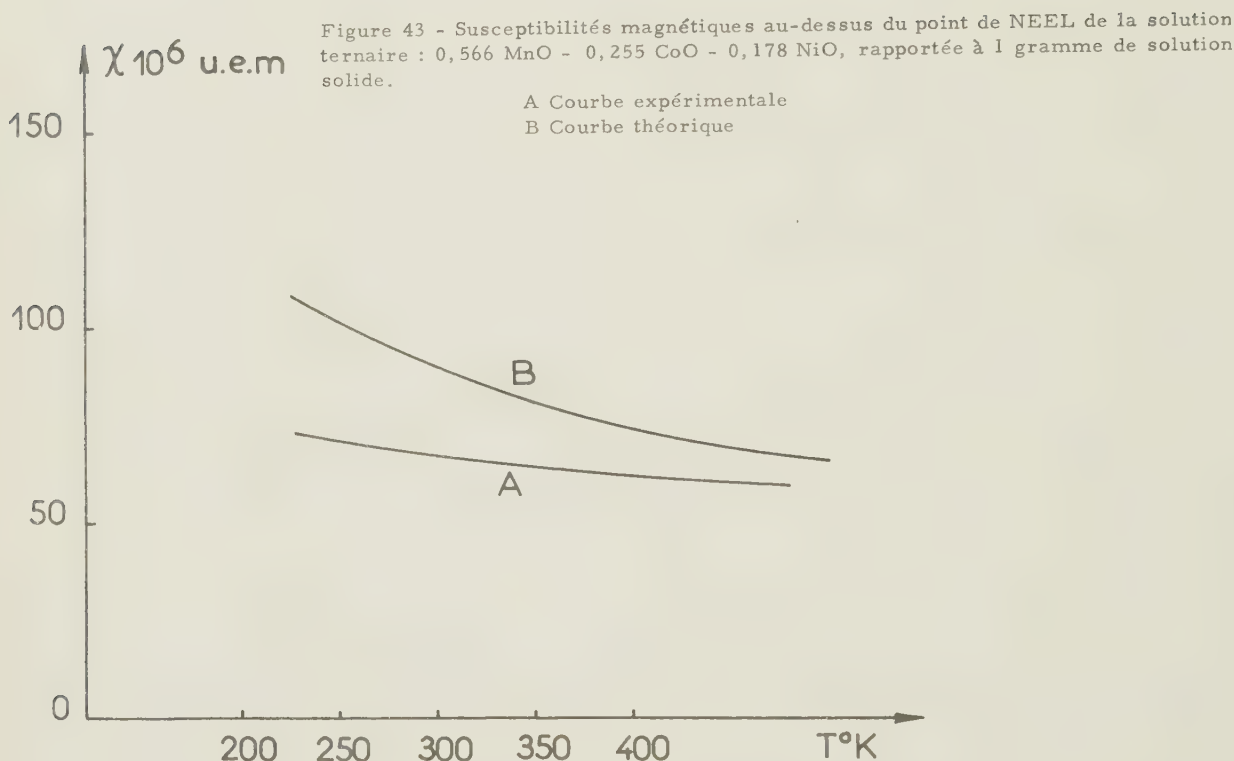
$$\text{en posant } \Theta(p) = \frac{2zJS(S+1)}{3k} \quad p = p \Theta(1) \quad (59)$$

Dans le cas d'un oxyde pur $q = r = 0$, $p = 1$, la susceptibilité, au-dessus du point de NEEL, a pour expression :

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \frac{1 + \frac{1}{1.1}}{1 - (z-1) \frac{1}{1.1}} \quad (60)$$

qui, aux températures élevées telles que $y \ll 1$, s'écrit :

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3k(T-\Theta)} \quad (61) \quad \text{avec} \quad \Theta = \frac{2z JS(S+1)}{3k} \quad (62)$$



On retrouve bien la loi de Curie-Weiss donnée par l'expérience. La valeur théorique de Θ relative à CoO, égale à 353°K., concorde de façon satisfaisante avec les valeurs expérimentales : 310°K., d'après les données d'ELLIOTT (40) relatives aux hautes températures, 330°K. d'après SINGER (41). Par contre les valeurs théoriques de Θ relatives à MnO et à NiO, respectivement égales à 143°K. et à 641°K., sont nettement inférieures aux valeurs déterminées expérimentalement : 610°K dans le cas de MnO, d'après BIZETTE, SQUIRE et TSAI (42), 2000°K. dans le cas de NiO, d'après SINGER (41). La très grande différence trouvée entre les valeurs théoriques et expérimentale de Θ , doit être attribuée, dans le cas de NiO, au caractère covalent marqué des liaisons entre les atomes de Nickel et d'Oxygène.

Le désaccord entre les valeurs théorique et expérimentale des susceptibilités magnétiques est beaucoup moins important dans le cas de la solution ternaire 0,566 MnO - 0,255 CoO - 0,178 NiO, (la seule qui ait fait l'objet de mesures magnétiques), comme le montrent les courbes de la figure (43). Les valeurs des susceptibilités obtenues expérimentalement sont inférieures à celles que l'on déduit de la formule (55) A 300°K, l'écart entre les valeurs est de l'ordre de 35% de la valeur expérimentale.

VI - CONCLUSION

Dans le cas des solutions d'oxydes cubiques étudiées, l'anisotropie magnétique cristalline est négligeable et les interactions d'échange entre les ions de nature différente jouent un rôle primordial, les intégrales d'échange correspondantes étant reliées de façon simple aux intégrales d'échange entre les ions de même nature. La température de NEEL d'une solution binaire est alors comprise entre les températures de NEEL des oxydes purs. Ce résultat n'est pas général comme vient de le montrer Monsieur C. TERRIER en étudiant les solutions solides $p\text{Fe Cl}_2 - q\text{Co Cl}_2$. Il semble que dans de telles solutions l'action des interactions d'échange entre les ions ferreux et cobalteux se trouve contrariée par l'anisotropie différente des ions Fe^{++} et Co^{++} . Il apparaît alors que l'étude systématique des solutions solides antiferromagnétiques présente de l'intérêt en apportant des éléments nouveaux dans l'interprétation des phénomènes.

En appliquant la méthode de BETHE - PEIERIS - WEISS sous la forme adoptée par BROWN et LUTTINGER d'une part, dans le cas d'un oxyde pur, et par SMART d'autre part, dans le cas des solutions solides $p\text{MO} - q\text{RC}$, où R est un élément diamagnétique, nous avons, dans le cas des solutions d'oxydes paramagnétiques, établi la fonction de répartition. On peut à partir de celle-ci, du moins théoriquement, déterminer les propriétés magnétiques et thermodynamiques de la solution solide et, en particulier, calculer l'amplitude de l'anomalie de la chaleur spécifique, si l'on pousse jusqu'au quatrième ordre les développements suivant les puissances croissantes des champs fictifs qui agissent sur les ions de l'entourage d'un nuage.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROOKSBY - Nature, London, 152 (1943), 304
ROOKSBY - Acta Crist., 1 (1948), 226
- (2) TOMBS et ROOKSBY - Nature, London, 165 (1950), 442
ROOKSBY et TOMBS - Nature, London, 167 (1951), 364
- (3) S. GREENWALD et SMART - Nature, 166 (1950), 523
SMART et S. GREENWALD - Phys. Rev., 82 (1951), 113
- (4) S. GREENWALD - Acta Crist., 6 (1953), 396
- (5) SHULL et SMART - Phys. Rev., 76 (1949), 1 256
- (6) SHULL, STRAUSSER et WOLLAN - Phys. Rev., 83 (1951), 333
- (7) ROTH - Phys. Rev., 110 (1958), 1 333
ROTH - Phys. Rev. 111 (1958), 772
- (8) KRAMERS - Physica, 1 (1934), 182
- (9) ANDERSON - Phys. Rev., 79 (1950), 350
ANDERSON - Phys. Rev., 86 (1953), 694
- (10) VAN VLECK - J. de Phys. et Radium, 12 (1951), 262
- (11) GOUDENOUGH et LOEB - Phys. Rev., 98 (1955), 391
GOUDENOUGH et LOEB - Phys. Rev., 100 (1955), 564
- (12) BACON, STREET et TREDGOLD - Proc. Roy. Soc. London,
A 217 (1953), 252
- (13) SHIMORURA et TSIBOKAWA - J. Phys. Soc. of Japon
vol. 9, n° 1, (Jan. Fév. 1954)
- (14) SMART - J. Phys. Chem. Solids-, 16 (1960), 169
- (15) ANDREWS - J. Am. Chem. Soc., 48 (1926), 1 287
- (16) SYKES - J. Am. Chem. Soc., 148 (1935), 422
- (17) EXTERMANN et WEIGLE - Helv. Phys. Act., 15 (1942), 455
- (18) ZIEGLER et MESSER - J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 2 694
- (19) ASSAYAG - Thèse, Nancy, (1956)
- (19)
- (20) CUNNINGS et FURUKAWA - J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 522
- (21) SAINTE CLAIRE DEVILLE - Ann. Chim. et Phys. 35 (1852), 438
- (22) HEDWALL - Zeits. anorg. u. allg. Chem., 120 (1922), 327
HEDWALL - Ark. Kemi. Mineral. Geo., 8, n° 11
- (23) MALAPRADE - Bull. Soc. Chim. 47, (1930), 405
- (24) HOLTZ - Zeits. f. Physik. 151 (1958), 220
- (25) TODD et BONNICKSON - J. Am. Chem. Soc., 73 (1950), 3 894
- (26) G. ASSAYAG et BIZETTE - C.R., 239 (1954), 238
- (27) KING - J. Am. Soc., 79 (1957), 2 399
- (28) KING et CHRISTENSEN - J. Am. Chem. Soc., 80 (1958), 1 800

- (29) PERAKIS, WUCHER, PARRAVANO et Mlle SERRES - colloque national de
magnétisme de Strasbourg - (Juillet 1957)
Editions du C.N.R.S. (1958)
- (30) BIZETTE et TSAI - C.R., 240 (1955), 2 213
- (31) Mlle A. SERRES - J. Phys. et Radium, 21 (1960), 551
- (32) ROTH - Acta. Crist., 13 (1960), 140
- (33) SATO, ARROTT et KIRUCHI - J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959), 19
- (34) ELLIOTT - J. Phys. Chem. Solids, 16 (1960), 165
- (35) GORTER - Proceedings international conference on magnetism and
cristallography - I. Magnetism p 480
Phys. Soc. of Japon (sept. 1961)
- (36) PERAKIS et Mlle SERRES - J. Phys. et Radium, 18 (1957), 47
- (37) BROWN et LUTTINGER - Phys. Rev., 100 (1955), 686
- (38) BIZETTE - Ann. Phys., (12), 1 (1946), 233
- (39) BETHE - Proc. Roy. Soc. London, A 150 (1935), 552
PEIERLS - Proc. Roy. Soc. London, A 154 (1936), 207
WEISS - Phys. Rev. 74 (1948) 1 493
- (40) ELLIOTT - J. Chem. Phys., 22 (1954), 1 924
- (41) SINGER - Phys. Rev., 104 (1956), 929
- (42) BIZETTE, SQUIRE et TSAI - C.R., 207 (1938), 449

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS	9
I - INTRODUCTION	11
II Méthode de mesures des chaleurs spécifiques	17
A - Principe	17
B - Description de l'appareillage	19
C - Processus expérimental	23
III - Préparation et analyse des solutions solides	29
A - Préparation des solutions $pMnO$ - $qCoO$ et $pMnO$ - $rNiO$	29
B - Préparation des solutions solides $pMnO$ - $qCoO$ - $rNiO$	32
C - Préparation des oxydes purs MnO , CoO , NiO	32
D - Analyse des solutions solides $pMnO$ - $qCoO$	33
E - Dosage des solutions solides $pMnO$ - $rNiO$	34
F - Analyse des solutions solides $pMnO$ - $qCoO$ - $rNiO$	34
G - Préparation des solutions solides $qCoO$ - $rNiO$	34
H - Analyse des solutions solides $qCoO$ - $rNiO$	35
I - Préparation des solutions solides $pMnO$ - $qFeO$	35
J - Analyse des solutions $pMnO$ - $qFeO$	35
K - Préparation des solutions solides $pCoO$ - $qMgO$	37
L - Analyse des solutions $pCoO$ - $qMgO$	37
IV - Résultats expérimentaux	40
A - Solutions solides $pMnO$ - $qCoO$	40
B - Solutions solides $qCoO$ - $rNiO$	46
C - Solutions solides $pMnO$ - $rNiO$	51
D - Solutions triples $pMnO$ - $qCoO$ - $rNiO$	53
E - Solutions $pMnO$ - $qFeO$	55
F - Solutions solides $pCoO$ - $qMgO$	57
V - Interprétation théorique	63
VI - CONCLUSION	83
BIBLIOGRAPHIE	85
TABLE DES MATIERES	87

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

Masers et Lasers.

Vu et Approuvé
Nancy le 2.10.63

Pour Le Doyen



[Signature]

J. AUBRY

M. ROUBAULT

Vu et Fermis d'imprimer

Nancy le 7 Octobre 1963

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université



[Signature]
P. IMBS

